

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ**

Πέτρος Β. Κίνας
Βόλος, 1998

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΩΝ

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ**

Επιβλέπων: Π. Τσιακάρας

Πέτρος Β. Κίνας
Βόλος, Οκτώβριος 1998

αρ. εισ 135 / π.α.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000043365



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 1389/1

Ημερ. Εισ.: 29-03-1999

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ

1998

ΚΙΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Παράρτημα σχημάτων	IV
Παράρτημα πινάκων	VIII
1. Κεφάλαιο I-Περίληψη	1
2. Κεφάλαιο II-Βιβλιογραφική ανασκόπηση	3
2.1 Γενικά ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά του μονοξειδίου του άνθρακα, CO	5
2.2 Επιπτώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στην υγεία	7
2.3 Πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα	12
2.4 Τρόποι καταπολέμησης του μονοξειδίου του άνθρακα	21
2.5 Το μονοξείδιο του άνθρακα σε βιομηχανικές εφαρμογές	26
2.6 Προσδιορισμός του μονοξειδίου του άνθρακα	28
2.7 Καύση και κατάλυση	30
2.7.1 Γενικά περί καύσης	30
2.7.2 Καύσιμα	33
2.7.3 Θερμοδυναμική της καύσης	33
2.7.4 Χημική κινητική της καύσης	38
2.7.5 Το φαινόμενο της κατάλυσης-Καταλυτική καύση	44
2.7.6 Καταλύτες	47
2.7.7 Είδη καταλυτικών συσκευών-καυστήρων	49
2.7.7.1 Παραδείγματα εφαρμογών αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης	51
2.7.7.2 Παραδείγματα εφαρμογών αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης	53
2.8 Γενικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών	54
2.8.1 Δομή του περοβσκίτη	55

2.8.1.1 Μικτά κατιόντα	56
2.8.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες των περοβσκιτών και ατέλειες στη δομή των περοβσκιτών $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	58
2.9 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	60
3. Κεφάλαιο III-Πειραματική διάταξη	63
3.1 Σύστημα ρύθμισης ελέγχου και ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων	63
3.1.1 Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροόμετρου μάζας	67
3.1.2 Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου	69
3.1.3 Συσκευές ανάλυσης	71
3.2 Αντιδραστήρες	82
3.2.1 Ταξινόμηση των χημικών αντιδραστήρων	82
3.2.2 Σωληνοειδής αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR)	85
3.2.2.1 Αντιδραστήρας συνεχούς ροής-πλήρους ανάδευσης	86
3.2.2.2 Αντιδραστήρες με συνεχή ροή-Σύγκριση μεταξύ των PFR και CSTR	87
4. Κεφάλαιο IV-Πειραματικά αποτελέσματα	91
4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της καταλυτικής καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα	92
4.2 Παρασκευή και χαρακτηρισμός του καταλύτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	95
4.2.1 Προετοιμασία του δείγματος	95
4.2.2 Θερμοβαρυμετρική και υγρή-χημική ανάλυση	95
4.3 Προετοιμασία του καταλύτη και του αντιδραστήρα	96
4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αντίδρασης καύσης	98
4.4.1 Απουσία καταλυτικού υλικού	98
4.4.2 Παρουσία καταλυτικού υλικού	101

4.5 Επίδραση της ογκομετρικής παροχής και των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στη μετατροπή της αντίδρασης	102
4.5.1 Επίδραση της ογκομετρικής παροχής	102
4.5.2 Επίδραση των μερικών πιέσεων στη μετατροπή της αντίδρασης	104
4.5.3 Επίδραση του λόγου CO/O ₂ πάνω στη θερμοκρασία έναυσης, T _{50%}	107
4.6 Αντίστροφη πορεία στη μετατροπή της καύσης (Inversed plot)	108
4.7 Μελέτη της κινητικής της διεργασίας της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε καταλύτη La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	110
4.7.1 Επίδραση της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα, P _{co} , και του οξυγόνου, P _{O₂} , στο ρυθμό της αντίδρασης	111
4.7.2 Εξίσωση πρόβλεψης του ρυθμού από τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής	114
4.7.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης	121
4.8 Απενεργοποίηση του καταλύτη-Φορτίο αντιδραστήρα	124
4.9 Συζήτηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα	126
Βιβλιογραφία	131

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα II.1	Ομοιότητα μεταξύ του δεσμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου.	6
Σχήμα II.2	Επιπτώσεις της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην ανθρώπινη υγεία.	8
Σχήμα II.3	Σχέση μεταξύ της % ποσότητας σε καρβοξυαιμοσφαιρίνη, ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του μονοξειδίου, χρόνου έκθεσης και φυσικής κατάστασης του ανθρώπου.	9
Σχήμα II.4	Ωριαία μεταβολή της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.	11
Σχήμα II.5	Ποσό εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα οφειλόμενο σε ανθρώπινες δραστηριότητες.	16
Σχήμα II.6	Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες περιοχές.	17
Σχήμα II.7	Ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται στην ατμόσφαιρα.	18
Σχήμα II.8	Επίδραση του λόγου αέρα-καυσίμου στην παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων (HC) και οξειδίων του αζώτου (NO _x).	19
Σχήμα II.9	Μεταβολή του ατμοσφαιρικού μονοξειδίου του άνθρακα από το έδαφος θερμοκρασίας 30°C σε σχέση με το χρόνο.	24
Σχήμα II.10	Ενεργειακά επίπεδα του αρχικού, του ενεργοποιημένου και του τελικού σταδίου (ενδόθερμη αντίδραση).	41
Σχήμα II.11	Καταλυτική καύση.	47
Σχήμα II.12	Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης ηλεκτρονιακής δομής του La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{1-y} Fe _y O _{3-δ} και της κατανομής των ηλεκτρονίων που δημιουργείται από το σχηματισμό των κενών	60

	θέσεων οξυγόνου ανάμεσα στις ζώνες και στις καταστάσεις.	
Σχήμα III.1	Διάγραμμα ροής της πειραματικής συσκευής.	64
Σχήμα III.2	Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.	68
Σχήμα III.3	Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T .	69
Σχήμα III.4	Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή.	69
Σχήμα III.5	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.	75
Σχήμα III.6	Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheastone.	76
Σχήμα III.7	Χρωματογραφικές αναλύσεις (α) και (β)	78
Σχήμα III.8	Τμήμα αμέσου ενέσεως του δείγματος με σύριγγα.	79
Σχήμα III.9	Αρχή λειτουργίας βαλβίδας παράκαμψης.	80
Σχήμα III.10	Αναλυτής αερίων υπερύθρων ακτινοβολίας.	82
Σχήμα III.11	Μετατροπή σε PFR και CSTR	90
Σχήμα IV.1	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε CSTR, PFR και PFR με αλουμίνα.	100
Σχήμα IV.2	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα ογκομετρικής παροχής 100 ml/min παρουσία καταλύτη.	101
Σχήμα IV.3	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα ογκομετρικής παροχής 200 ml/min παρουσία καταλύτη.	103
Σχήμα IV.4	Σχηματική αναπαράσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O ₂ παρουσία καταλύτη.	104
Σχήμα IV.5	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής μίγματος 200 ml/min και συγκεντρώσεων 1% CO και 4% O ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	105

Σχήμα IV.6	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής μίγματος 200 ml/min και συγκεντρώσεων 4% CO και 1% O ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	106
Σχήμα IV.7	Επίδραση του λόγου CO/O ₂ πάνω στη θερμοκρασία έναυσης για μίγμα σταθερής ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.	107
Σχήμα IV.8	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής και της καμπύλης της υστέρησης μίγματος ογκομετρικής παροχής 100 ml/min και συγκεντρώσεων 2% CO και 1% O ₂ .	109
Σχήμα IV.9	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής και της καμπύλης της υστέρησης μίγματος ογκομετρικής παροχής 100 ml/min και συγκεντρώσεων 2% CO και 1% O ₂ .	110
Σχήμα IV.10	Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσει της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα για σταθερή μερική πίεση οξυγόνου 0,04 bar και ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.	112
Σχήμα IV.11	Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου για σταθερή μερική πίεση μονοξειδίου του άνθρακα 0,04 bar και ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.	113
Σχήμα IV.12	Σχηματική αναπαράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του οξυγόνου.	115
Σχήμα IV.13	Σχηματική αναπαράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του οξυγόνου.	116
Σχήμα IV.14	Θερμοκρασιακή εξάρτηση των k_R , k_{α} , και k_{o_2} .	119
Σχήμα IV.15	Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τιμές που εξάγονται από τη θεωρητική εξίσωση.	120
Σχήμα IV.16	Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τιμές που εξάγονται από τη θεωρητική εξίσωση.	121

Σχήμα IV.17	Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O ₂ για ογκομετρική παροχή 100 ml/min.	122
Σχήμα IV.18	Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O ₂ για ογκομετρική παροχή 200 ml/min.	123
Σχήμα IV.19	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης (time on stream).	125

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας II.1	Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων πηγών του μονοξειδίου του άνθρακα.	13
Πίνακας II.2	Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα στα καυσαέρια αυτοκινήτων.	19
Πίνακας II.3	Επιτρεπτά όρια εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα στα αυτοκίνητα σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές.	20
Πίνακας III.1	Χαρακτηριστικά κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.	70
Πίνακας III.2	Κατάταξη των θερμοστοιχείων ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και τον τομέα χρήση τους.	71
Πίνακας III.3	Διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας.	73
Πίνακας IV.1	Θερμοκρασία έναυσης συναρτήσει διαφορετικών ποσοστών CO και O ₂ .	108
Πίνακας IV.2	Τιμές των κινητικών σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης.	120

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

Περίληψη

Η εφαρμογή της καταλυτικής καύσης στις περισσότερες συσκευές που χρησιμοποιούνται για την “παραγωγή” ενέργειας (μετατροπή της χημικής ενέργειας σε θερμική ενέργεια) αποτελεί ταυτόχρονα ένα αποτελεσματικό τρόπο για την καταπολέμηση ενός μεγάλου μέρους των παραγόμενων ρύπων. Η καταπολέμηση ενός από αυτούς, του μονοξειδίου του άνθρακα, άρχισε τα τελευταία χρόνια να γίνεται αντικείμενο μελέτης από πολλές ερευνητικές ομάδες σε ολόκληρο τον κόσμο, εξαιτίας της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η καταλυτική καύση σχετικά μικρών συγκεντρώσεων (10^2 - 10^3 atm) μονοξειδίου του άνθρακα σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής με σταθεροποιημένη κλίνη.

Τα ήδη υπάρχοντα βιβλιογραφικά στοιχεία καθώς επίσης και αυτά που παρουσιάζονται στη συνέχεια αποδεικνύουν το σημαντικό ρόλο που μπορεί να παίξει η κατάλυση στη διεργασία της καύσης. Για την ολοκλήρωση των στόχων της παρούσας εργασίας σχεδιάστηκε και παρασκευάστηκε ένας καταλύτης με δομή περοβσκίτη και χημικό τύπο $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι, παρά το χαμηλό του κόστος, πρόκειται για έναν πολύ αποτελεσματικό και ανθεκτικό καταλύτη για την καύση ακόμη και μικρών συγκεντρώσεων μονοξειδίου του άνθρακα.

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σ’ ένα θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 100 - 300°C και σε πιέσεις οξυγόνου και μονοξειδίου που ξεκινούσαν από $0,0025$ atm. Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με $14,5 \pm 1$ kcal/mol σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν στην κινητική περιοχή. Η εξαγωγή μιας εξίσωσης ρυθμού προέκυψε από μετρήσεις

στην ίδια θερμοκρασιακή και επέτρεψε τη δημιουργία ενός θεωρητικού μοντέλου για την πρόβλεψη του ρυθμού της αντίδρασης. Οι τιμές για το ρυθμό της αντίδρασης από τη θεωρητική εξίσωση βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Εισαγωγή

Η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών από τη βιομηχανική επανάσταση στα τέλη του 19^{ου} αιώνα μέχρι σήμερα στηρίχθηκε αποκλειστικά στην εκμετάλλευση της χημικής ενέργειας, η οποία βρίσκεται αποθηκευμένη στις οργανικές κυρίως ενώσεις. Ο κυριότερος τρόπος αξιοποίησης της όλα αυτά τα χρόνια, γινόταν μόνο με τη χρήση της καύσης. Τα προβλήματα όμως που προκλήθηκαν από την αποκλειστική χρήση της καύσης (μείωση των διαθέσιμων ενεργειακών πόρων, ρύπανση κ.λ.π.) τις τελευταίες δεκαετίες ώθησε πολλά ερευνητικά κέντρα στην μελέτη για την ανάπτυξη νέων τρόπων παραγωγής¹ ενέργειας (πυρηνική ενέργεια, νέα εναλλακτικά καύσιμα κλπ).

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σύγχρονης κοινωνίας αποτελεί η υποβάθμιση των ενεργειακών πόρων εξαιτίας των τεράστιων απαιτήσεων για ενέργεια (είτε σα μηχανική, είτε σαν ηλεκτρική, είτε σα θερμική). Πράγματι, η αλόγιστη σπατάλη των διαθέσιμων πόρων σε συνδυασμό με την κακή εκμετάλλευση τους για παραγωγή ενέργειας οδήγησαν τους επιστήμονες να παραδεχτούν ότι σε μερικές δεκαετίες ο πλανήτης δε θα διαθέτει πλέον άλλους ενεργειακούς πόρους. Πολλά ερευνητικά κέντρα στην προσπάθεια τους να βρουν τρόπους αναβάθμισης ενέργειας έχουν προτείνει

¹ Με τον όρο παραγωγή ενέργειας εννοείται η μετατροπή της ενέργειας από μια μορφή σε μια άλλη.

διάφορες μεθόδους κυρίως καλύτερης αξιοποίησής της σύμφωνα με τα ήδη υπάρχοντα ενεργειακά αποθέματα. Μέχρι σήμερα, όμως, σχεδόν καμιά από τις καινούργιες τεχνολογίες δεν έχει αναπτυχθεί ή τουλάχιστον εφαρμοσθεί πλήρως στις βιομηχανίες και στις μονάδες παραγωγής ενέργειας.

Ταυτόχρονα με τις αυξανόμενες απαιτήσεις για περισσότερη ενέργεια έχει δημιουργηθεί τα τελευταία 30-40 χρόνια ένα άλλο εξίσου σημαντικό θέμα, αυτό που σχετίζεται με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας του πλανήτη μας. Μια από τις κύριες αιτίες που ενισχύουν ολοένα και περισσότερο το πρόβλημα αποτελούν οι συσκευές παραγωγής ενέργειας, οι οποίες στηρίζονται κυρίως στη διεργασία της καύσης. Μερικά από τα προϊόντα της καύσης (που σε αρκετές εφαρμογές είναι ατελής) είναι τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα, ενώσεις του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα κ.λ.π. Οι παραπάνω ενώσεις είναι μόνο μερικές από τις ρυπογόνες ενώσεις που εκλύονται καθημερινά στην ατμόσφαιρα. Η κάθε μια από αυτές συμμετέχει στην ενίσχυση ξεχωριστών προβλημάτων, όπως είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου από την έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα, στη δημιουργία όξινης βροχής, αλλά και σε άλλα προβλήματα που γενικά δυσχεραίνουν την εξέλιξη των ζωικών και των φυτικών οργανισμών πάνω στον πλανήτη.

Από όλους τους προαναφερθέντες ρύπους, η απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα έχει γίνει τα τελευταία χρόνια θέμα μελέτης σε πολλά ερευνητικά εργαστήρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα μέχρι στιγμής βέβαια δε φαίνεται να δημιουργεί ιδιαίτερα προβλήματα, εφόσον το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του οφείλεται σε φυσικά αιτία. Βέβαια εάν συνεχιστεί η σημερινή κατάσταση, τότε σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα οι ζώντες οργανισμοί πάνω στον πλανήτη θα κινδυνεύουν με εξαφάνιση. Η ανθρώπινη ευθύνη πάνω στην έξαρση του προβλήματος που λέγεται μονοξείδιο του άνθρακα οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα εργοστάσια μπροστά στο οικονομικό όφελος αδιαφορούν για τα

απόβλητα τους, ρυπαίνοντας το περιβάλλον. Το πρόβλημα εστιάζεται κυρίως στις μεγαλουπόλεις που διαθέτουν ισχυρή βιομηχανία και μεγάλα κυκλοφοριακά προβλήματα. Τα ποσοστά του μονοξειδίου του άνθρακα ανεβαίνουν επικίνδυνα με αποτέλεσμα πολλοί άνθρωποι να νιώθουν ζαλάδες, δυσφορία και σε πιο μακροχρόνιο επίπεδο να παθαίνουν σοβαρές εγκεφαλικές βλάβες.

Οι ερευνητές έχοντας εντοπίσει το πρόβλημα πρότειναν διαφορά μέτρα, όχι μόνο για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και για όλους τους εκπεμπόμενους ρύπους. Μέσα στις λύσεις είναι και η χρήση της επιστήμης της κατάλυσης, που από τις πρώτες μελέτες δίνει εντυπωσιακά αποτελέσματα όχι μόνο στον τομέα της αντιρρύπανσης αλλά και σε αυτόν που αφορά στη βελτίωση των ήδη υπάρχοντων συσκευών παραγωγής ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιδιώκεται μια εκτενής αναφορά για το μονοξείδιο του άνθρακα, στην πιθανή εφαρμογή της κατάλυσης στην ήδη υπάρχουσα τεχνολογία παραγωγής ενέργειας και ιδιαίτερα στην εφαρμογή νέων φθηνών καταλυτικών υλικών που είναι εξίσου αποτελεσματικά με παραδοσιακούς μεταλλικούς καταλύτες (λευκόχρυσος, παλλάδιο κ.τ.λ.).

2.1 Γενικά ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του μορίου του μονοξειδίου του άνθρακα, CO

Έπειτα από την αναφορά στη σημαντικότητα του ρύπου του μονοξειδίου του άνθρακα, ακολουθούν ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες του. Το μονοξείδιο του άνθρακα, που σε κανονικές συνθήκες συναντάται στην αέρια φάση, είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Είναι αέριο πολύ τοξικό και θεωρείται ένας από τους πιο βλαβερούς ρύπους. Επίσης, είναι αέριο αναφλέξιμο, δηλαδή παρουσία οξυγόνου καίγεται σχετικά εύκολα σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα.

Η ηλεκτρονιακή δομή του μονοξειδίου του άνθρακα μοιάζει αρκετά με αυτή του αζώτου, N_2 . Η ομοιότητα τους αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τα δύο αέρια να παρουσιάζουν σχετικά παρόμοιες φυσικές ιδιότητες καθώς επίσης και ίδιες ζώνες στα φάσματα απορρόφησης. Η περιγραφή του δεσμού αυτού μπορεί να αποδοθεί ικανοποιητικά από τη θεωρία της μοριακής στοιβάδας.

Ομοιότητα του δεσμού του μονοξειδίου του άνθρακα με το άζωτο



Κατάσταση στοιβάδος σθένους



Σχήμα II.1 Ομοιότητα μεταξύ του δεσμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου.

Μια επίσης πολύ χαρακτηριστική ιδιότητα του μονοξειδίου του άνθρακα, παρά το γεγονός ότι αυτό συμπεριφέρεται σαν ασθενής βάση κατά Lewis, είναι να δρα σα δεσμευτικό (ligand) με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης και να δίνει σύμπλοκα μεγάλου θεωρητικού και πρακτικού ενδιαφέροντος. Κύρια οργανομεταλλικά σύμπλοκα αποτελούν τα μετακαρβονύλια, οι διαμαγνητικές ενώσεις κ.α.

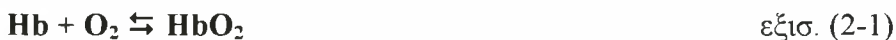
Πολλές καρβονυλικές ενώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον γιατί χρησιμοποιούνται και ως καταλύτες. Για το σχηματισμό των μεταλλοκαρβονυλικών ενώσεων πολλές φορές αρκεί τα μέταλλα να βρίσκονται μόνο σε λεπτό διαμερισμό ώστε να αντιδράσουν απευθείας με το μονοξείδιο του άνθρακα π.χ. στο νικελοτετρακαρβονύλιο $Ni(CO)_4$. Σε άλλα, όμως, μέταλλα απαιτούνται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις όπως π.χ. το σιδηροπεντάνιο $Fe_3(CO)_{12}$. Συνήθως τα μεταλλοκαρβονύλια

παρασκευάζονται κατά την αναγωγή μεταλλικών ενώσεων παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα υπό πίεση. Πολλές φορές το ίδιο το μονοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται στο ρόλο του αναγωγικού μέσου.

2.2 Επιπτώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στην υγεία

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι κυρίως γνωστό χάρη στην τοξικότητά του, τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στο σχήμα II. Πράγματι, οι επιπτώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στον άνθρωπο και γενικότερα στους ζώντες οργανισμούς σα συνάρτηση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του μονοξειδίου στην ατμόσφαιρα αλλά και σα συνάρτηση του χρόνου έκθεσης απεικονίζονται στο σχήμα II.3.

Η τοξική δράση του μονοξειδίου του άνθρακα βασίζεται στην ιδιότητα της αιμοσφαιρίνης να δρα ως φορέας οξυγόνου. Πράγματι, στη προσπάθεια της να μεταφέρει η αιμοσφαιρίνη το οξυγόνο στα διαφορετικά όργανα του σώματος, σχηματίζει με αυτό μια ασθενή σχετικά ένωση η οποία ονομάζεται οξυαιμοσφαιρίνη, σύμφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση:



Η χημική συγγένεια του μονοξειδίου του άνθρακα με την αιμοσφαιρίνη είναι 200 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του οξυγόνου. Άρα γίνεται φανερό ότι είναι προτιμότερο για την αιμοσφαιρίνη να σχηματίσει μια χημική ένωση με το μονοξείδιο παρά με το οξυγόνο.

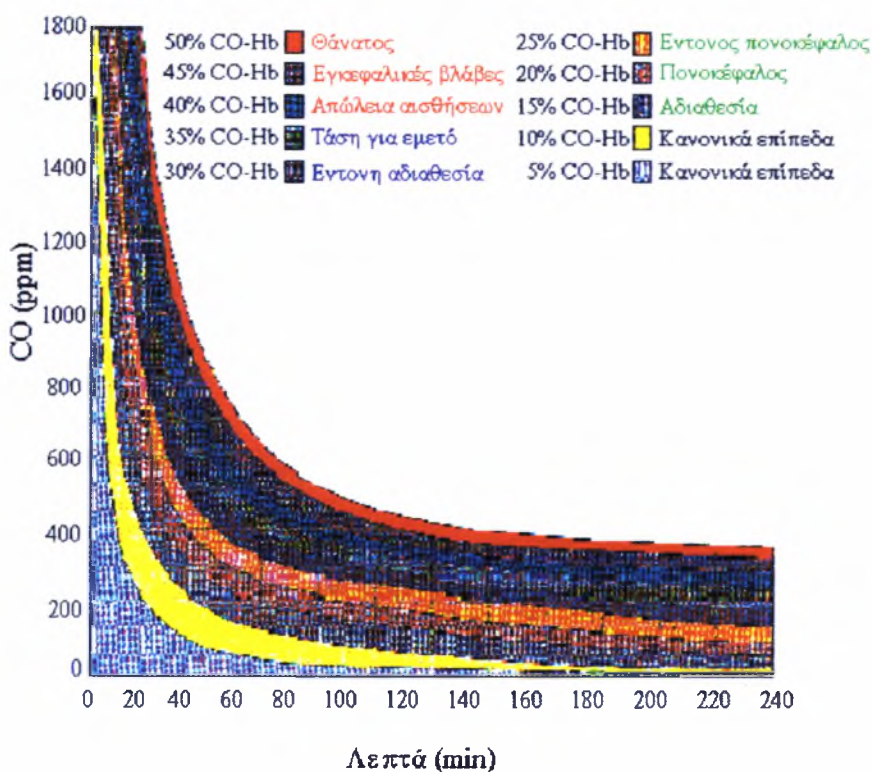
Σε σχετικά χαμηλή μερική πίεση το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ικανό να αντικαταστήσει μια σημαντική ποσότητα οξυγόνου από την οξυαιμοσφαιρίνη (HbO_2) για να σχηματίσει την

καρβοξυαιμοσφαιρίνη (HbCO) σύμφωνα με τη παρακάτω χημική αντίδραση:



εξίσ. (2-2)

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον παρεμποδισμό της μεταφοράς του οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς. Η κανονική περιεκτικότητα της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα δε πρέπει να ξεπερνά το 0.5%.

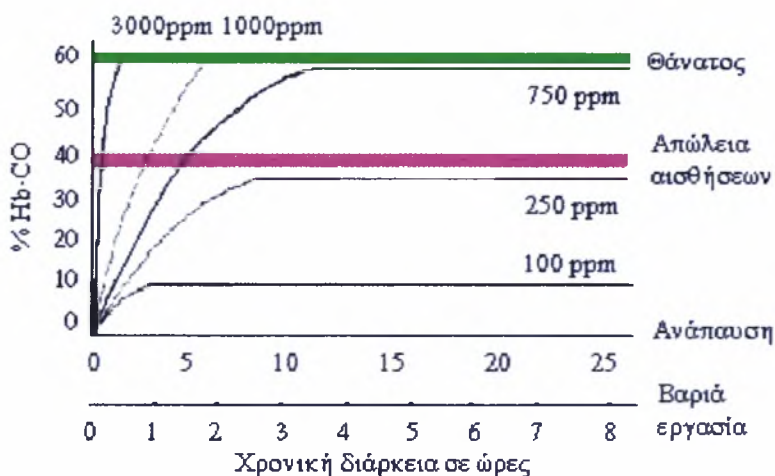


Σχήμα II.2 Επιπτώσεις της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην ανθρώπινη υγεία.

Η παραπάνω αντίδραση είναι αμφίδρομη, οπότε όταν η μερική πίεση του οξυγόνου στους πνεύμονες ελαττώνεται, η αντίδραση πραγματοποιείται προς τα αριστερά με αποτέλεσμα την αποδέσμευση μονοξειδίου του άνθρακα. Σε περιπτώσεις δηλητηρίασης από μονοξείδιο του άνθρακα, η χρησιμοποίηση καθαρού οξυγόνου βασίζεται ακριβώς σε αυτή την χημική αρχή. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι υπάρχει μια εμπειρική σχέση, με τη βοήθεια της οποίας μπορεί κανείς να υπολογίζει το ποσοστό της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα, όταν η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα στον εισπνεόμενο αέρα είναι μικρότερη από 100 ppm. Η σχέση αυτή είναι η ακόλουθη:

$$\% \text{HbCO (στο αίμα)} = 0.16 \times \text{ppm CO} + 0.5 \quad \text{εξισ. (2-3)}$$

Στο επόμενο σχήμα απεικονίζεται η περιεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τη φυσική συμπεριφορά του ανθρώπου, το χρόνο έκθεσης και την επί τοις εκατό συγκέντρωση της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα.

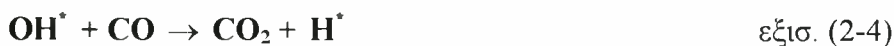


Σχήμα II.3 Σχέση μεταξύ της % ποσότητας σε καρβοξυαιμοσφαιρίνη, ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του μονοξειδίου, χρόνου έκθεσης και φυσικής κατάσταση το ανθρώπου.

Η αύξηση του μονοξειδίου του άνθρακα στο αίμα επηρεάζει άμεσα και σχετικά γρήγορα διάφορα ανθρώπινα όργανα και κυρίως τον εγκέφαλο. Οι επιπτώσεις που προέρχονται από την αύξηση αυτή είναι η μείωση της φυσικής και πνευματικής ικανότητας του ανθρώπου. Η ανοξαιμία (έλλειψη οξυγόνου στο αίμα) η οποία προκαλείται, εκδηλώνεται στον εγκέφαλο με κεφαλαλγίες, ναυτίες κ.τ.λ. Με συνεχή έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα, παρατηρείται ξαφνική απώλεια των αισθήσεων χωρίς αναπνευστικές διαταραχές, η οποία συνεχιζόμενη προκαλεί το θάνατο. Τέτοιοι περιπτώσεις συνέβαιναν συχνά στο παρελθόν, όταν ο κόσμος χρησιμοποιούσε τα μαγκάλια ως μέσο θέρμανσης και οι χώροι διαμονής δεν αερίζονταν σωστά. Επίσης, αρκετά αυτοκινητιστικά δυστυχήματα φαίνεται να οφείλονται στην ατελή καύση του καυσίμου και στη διαρροή που πιθανόν να προέρχεται από την εξάτμιση με αποτέλεσμα το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα να επιφέρει τη δηλητηρίαση των επιβατών. Τα γεγονότα αυτά συνδέονται με οδηγούς αυτοκινήτων που το επάγγελμα τους, τους υποχρεώνει να κινούνται σε πολυσύχναστους δρόμους.

Μια άλλη περίπτωση, την οποία πρέπει να προσέξει κανείς, αφορά στην περιεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα που εμπεριέχει το κάπνισμα. Η συγκέντρωση του στους πνεύμονες μπορεί να αυξηθεί μέχρι τα 600 ppm, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται αρκετή ποσότητα καρβοξυαιμοσφαιρίνης σε μικρό χρονικό διάστημα. Με τέτοιες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα στο αίμα, ένας καπνιστής πρέπει να ανησυχεί σοβαρά, όταν μάλιστα ζει και στο περιβάλλον μιας πόλης, η ατμόσφαιρα της οποίας εκτίθεται συνεχώς σε διάφορους ρυπαντές. Η συγκέντρωση της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα ενός καπνιστή 10 τσιγάρων φθάνει το 1.3%, ενώ σε καπνιστή 40 τσιγάρων αγγίζει το 4%.

Στο σημείο αυτό πρέπει να προστεθεί και το γεγονός ότι το μονοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει στην ανάπτυξη του φωτοχημικού νέφους.

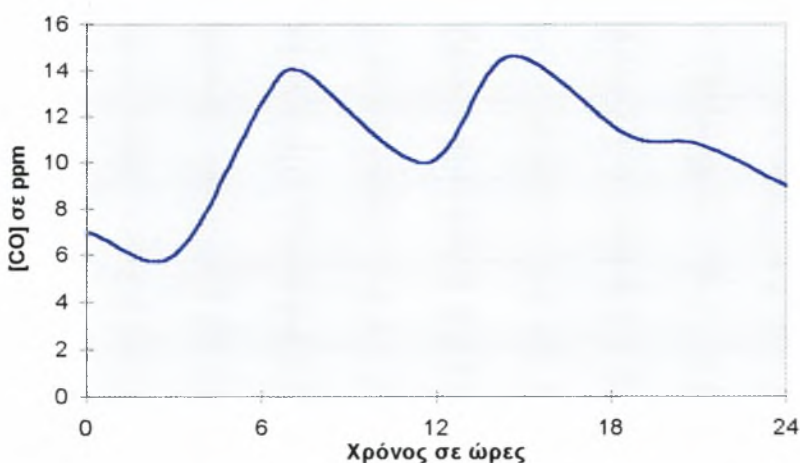


όπου με OH^* και H^* συμβολίζονται αντίστοιχα οι ρίζες του υδροξυλίου και υδρογόνου.

Η διεξαγωγή της παραπάνω αντίδρασης έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδρογόνου (H^*), που εμπλέκονται σε άλλες αντιδράσεις όπως φαίνεται παρακάτω:



Το διοξείδιο του αζώτου, που παράγεται με τον τρόπο αυτό, είναι το κυριότερο συστατικό της φωτοχημικής ομίχλης (αιθάλης). Όταν η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα υπερβαίνει τα 100 ppm η συμβολή του, με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις, στη δημιουργία φωτοχημικής αιθάλης γίνεται εξαιρετικά σοβαρή.



Σχήμα II.4 Ωριαία μεταβολή της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

2.3 Πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα

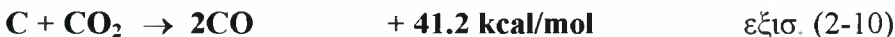
Η πηγή παραγωγής του μονοξειδίου του άνθρακα είναι η ατελής καύση του άνθρακα ή άλλων οργανικών ενώσεων.



Η συνολική έκλυση θερμότητας κατά το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα από άνθρακα είναι 94.0 kcal/mol.



Ο σχηματισμός του μορίου του μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας σαν οξειδωτικό, αντί του οξυγόνου, το διοξείδιο του άνθρακα.



Οι κύριες πηγές του μονοξειδίου μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: α) τις φυσικές που οφείλονται π.χ στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από την αποσύνθεση φυτών που περιέχουν χλωροφύλλη, στην έκλυση από τους ωκεανούς και β) τις τεχνητές, δηλαδή αυτές που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Παλιότερα υπήρχε η άποψη ότι το κυριότερο μέρος εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα οφειλόταν στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Όπως, όμως, φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα οι κύριες εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα προέρχονται από φυσικές εκπομπές και μάλιστα καλύπτουν περίπου το 90% της παραγωγής.

Πηγή	Ποσότητα (10 ⁶ τόννοι/έτος)	%
Οξείδωση μεθανίου	3.000	78,7
Βιοσύνθεση και καταστροφή Χλωροφύλλης	100	2,6
Ωκεανοί	360	9,5
Ανθρώπινες δραστηριότητες	350	9,2
Σύνολο	3810	
Ανθρώπινες δραστηριότητες		
Αυτοκίνητα	200	57,1
Αεροπλάνα	5	1,4
Πλοία	18	5,1
Λοιπά οχήματα	28	8,0
Βιομηχανία	46	13,1
Στερεά απόβλητα	23	6,7
Λοιπά	30	8,6
Σύνολο	350	

Πίνακας II.1 Σχηματική αναπαράσταση των κυριοτέρων πηγών του μονοξειδίου του άνθρακα.

Α) Φυσικές πηγές: Την πιο σπουδαία φυσική πηγή του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελεί η οξείδωση του μεθανίου, CH₄. Είναι γνωστό ότι σχεδόν όλο το ατμοσφαιρικό μεθάνιο παράγεται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης που συντελείται από αναερόβιους οργανισμούς. Η οξείδωση αυτή γίνεται στα ακόλουθα στάδια:

- οξείδωση του μεθανίου από ρίζες υδροξυλίου (OH) σε φορμαλδεϋδη (HCHO) μέσω σχηματισμού μεθυλικών (CH₃), μεθυλυπεροξο- (CH₃O₃) και μεθοξυ- (CH₃O) ριζών.

■ φωτόλυση της φορμαλδεΐδης (αντίδραση 2-16)

Αυτή η σειρά των αντιδράσεων παράγει περίπου το 80% του μονοξειδίου του άνθρακα στις μη-κατοικημένες περιοχές. Η οξειδωση του μεθανίου ξεκινά με υδροξυλικές ρίζες (αντίδραση 2-13), οπότε γίνεται φανερό ότι πρέπει να προϋπάρχει μια πηγή τέτοιων ριζών για να συνεχιστεί η ακολουθία των αντιδράσεων. Η δημιουργία των ριζών αυτών πραγματοποιείται αρχικά με τη φωτοχημική διάσπαση του όζοντος (O_3) και με αντίδραση στη συνέχεια του ατομικού οξυγόνου με υδρατμούς (αντιδράσεις 2-11 και 2-12). Παρακάτω φαίνονται οι κυριότερες αντιδράσεις της οξείδωσης του ατμοσφαιρικού μεθανίου προς παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα.



Μια δεύτερη φυσική πηγή του μονοξειδίου του άνθρακα έχει βρεθεί ότι είναι τα επιφανειακά στρώματα των ωκεανών. Δείγματα από τα στρώματα αυτά έδειξαν ότι περιείχαν 90 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα από αυτή που υπολογίστηκε από τα δεδομένα διαλυτότητας και από τη μερική πίεση του μονοξειδίου στην ατμόσφαιρα ακριβώς πάνω από τη θαλάσσια επιφάνεια. Αυτό δείχνει ότι το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται στα επιφανειακά στρώματα του ωκεανού και ότι υπάρχει μια συνεχής ροή μονοξειδίου από τους ωκεανούς προς την ατμόσφαιρα. Ο βαθμός υπερκορεσμού του μονοξειδίου του άνθρακα στα επιφανειακά αυτά στρώματα αυξάνεται παρουσία του ηλιακού

φωτός. Παρά το γεγονός ότι ο μηχανισμός δεν είναι ακόμη ξεκάθαρος, υπάρχουν δύο θεωρίες για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού. Η πρώτη αναφέρεται στη φωτοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης, ενώ η δεύτερη στη βιολογική οξείδωση από θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Η δεύτερη φαίνεται να είναι και η επικρατέστερη. Η έκλυση αυτή του μονοξειδίου του άνθρακα μαζί με την αποσύνθεση της χλωροφύλλης υπολογίζεται ότι αποτελούν το 13% της ολικής έκλυσης στην ατμόσφαιρα.

CO (ωκεανοί) → CO (ατμόσφαιρα) εξισ. (2-17)

χλωροφύλλη $\xrightarrow{\text{διάσπαση}}$ CO + προϊόντα εξισ. (2-18)

Τέλος, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι δυνατόν να προέλθει και από τη διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο στα μεγαλύτερα ύψη της ατμόσφαιρας υφίσταται φωτοχημικές αντιδράσεις όπως η ακόλουθη:

CO₂ $\xrightarrow{h\nu \text{ (uv)}}$ CO + $\frac{1}{2}$ O₂ εξισ. (2-19)

Οι μετρήσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα γίνονται με τη χρήση ισοτόπων και με τη βοήθεια φασματογράφων μάζας. Οι προσδιορισμοί αυτοί γίνονται από τη διαφορετική ποσότητα του ισοτόπου του άνθρακα ¹⁴C που έχει το μονοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από διαφορετικές πηγές.

Β) Πηγές μονοξειδίου του άνθρακα που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες: Η κάλυψη των αναγκών για ενέργεια οδήγησε στην αποκλειστική χρήση της καύσης σχεδόν σε όλους τους παραγωγικούς τομείς. Το μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο αποτελεί ένα από τα παραπροϊόντα της ατελούς καύσης παράγεται

σε διαφορετική ποσότητα σε κάθε συσκευή παραγωγής ενέργειας. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα το 70% περίπου του εκπεμπόμενου μονοξειδίου του άνθρακα οφείλεται στις μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ).

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις στους πολυσύχναστους δρόμους των μεγαλουπόλεων ξεπερνούν τα $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ενώ σε σήραγγες αυτοκινητοδρόμων το πόσο αυτό μπορεί να φθάσει μέχρι τα $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Η συγκέντρωση του μονοξειδίου στους δρόμους των πόλεων υπολογίζεται στα 40 ppm, ενώ σε ώρες κυκλοφοριακής συμφόρησης η συγκέντρωση αυτή ξεπερνάει τα 115 ppm.

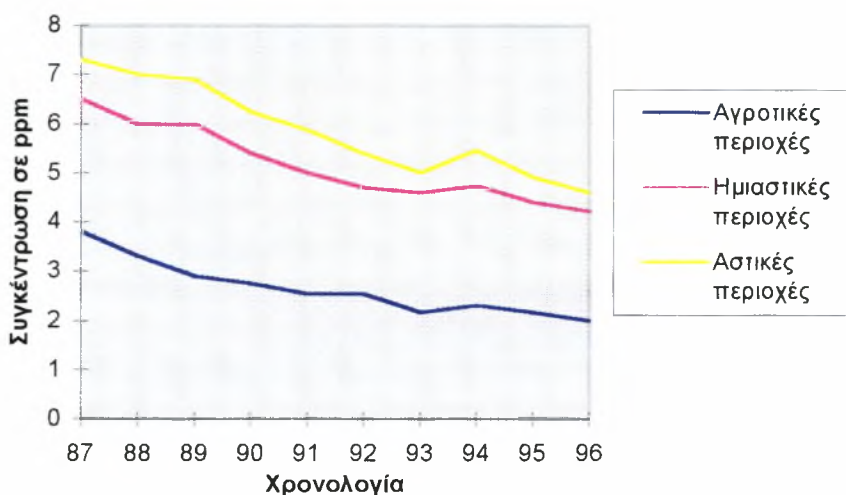


Σχήμα II.5 Ποσό εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα οφειλόμενο σε ανθρώπινες δραστηριότητες

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια συνοπτική αναφορά στην σημαντικότερη τεχνητή πηγή ρύπανσης, το αυτοκίνητο, καθώς και στα όρια εκπομπής που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή και κατά συνέπεια η Ελληνική νομοθεσία.

Το αυτοκίνητο θεωρείται ο κύριος παράγοντας εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα. Οι θερμοδυναμικοί κύκλοι που χρησιμοποιούνται στις Μ.Ε.Κ., καθώς επίσης και διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά καθιστούν

αδύνατη την τέλεια καύση του καυσίμου με αποτέλεσμα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, την έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα. Δεδομένου ότι τα καυσαέρια εκπέμπονται σε ένα ύψος περίπου ίσο με το ύψος αναπνοής του ανθρώπου, το αυτοκίνητο κατατάσσεται ως ένας από τους μεγαλύτερους ρυπαντές της ατμόσφαιρας και ίσως ο πιο επικίνδυνος για τον άνθρωπο.

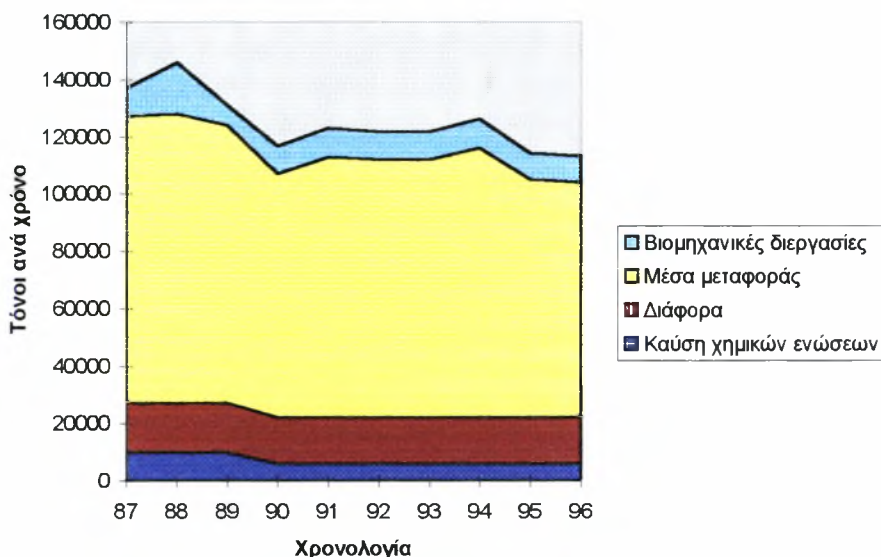


Σχήμα II.6 Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες περιοχές.

Αναλυτικότερη παρουσίαση των εκπομπών των δύο κύκλων που χρησιμοποιούν συνήθως οι περισσότερες μηχανές εσωτερικής καύσης, Diesel και Otto, γίνεται με τη βοήθεια των παρακάτω πινάκων και σχημάτων. Οι εκπομπές στον βενζινοκινητήρα είναι 10 έως 30 φορές μεγαλύτερες από τον κινητήρα Diesel. Χαρακτηριστικές τιμές εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα σε βενζινοκινητήρα είναι 1-2% (1000-2000 ppm ή 200 gr/kg καυσίμου).

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα η μεγαλύτερη εκπομπή μονοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται, όταν το όχημα βρίσκεται σε κατάσταση στάσης ή επιβράδυνσης. Η εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά γίνεται με τη βοήθεια του σχήματος II.8 όπου

φαίνεται η επίδραση του λόγου αέρα-καυσίμου στην παραγόμενη ποσότητα του μονοξειδίου του άνθρακα. Όσο πιο φτωχό είναι το μίγμα τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση του μονοξειδίου.

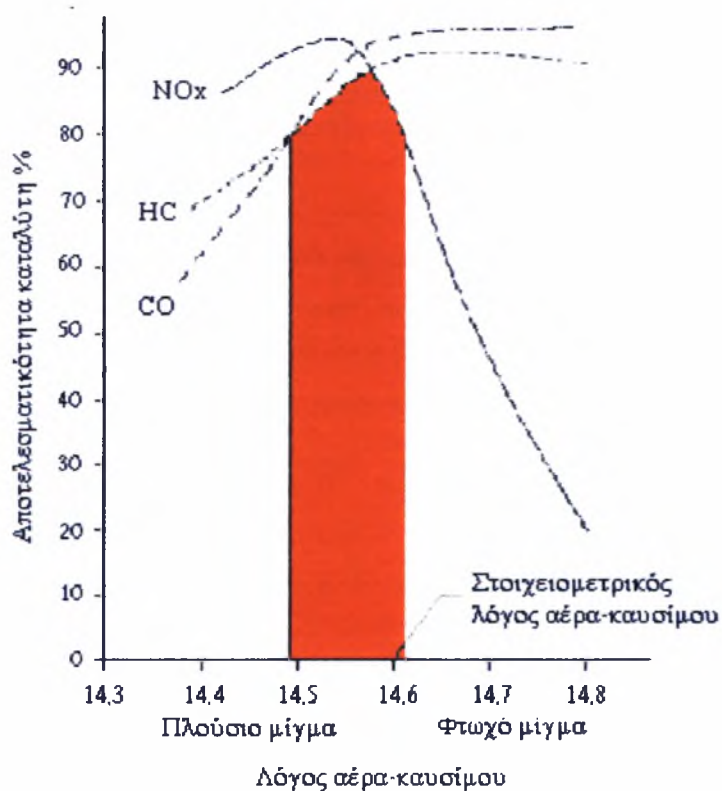


Σχήμα II.7 Ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται στην ατμόσφαιρα.

Έτσι, στις δύο προαναφερθείσες καταστάσεις το παρατηρούμενο μίγμα θα πρέπει να είναι αρκετά φτωχό. Ανάλογο πρόβλημα δημιουργείται κατά την εκκίνηση του αυτοκινήτου. Στον κινητήρα που είναι ακόμη κρύος, το καύσιμο δεν έχει προλάβει ακόμα να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία ανάφλεξης. Για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα αυτό αυξάνεται η παροχή του καυσίμου με τις αντίστοιχες συνέπειες της ατελούς καύσης.

Κατάσταση αυτοκινήτων	CO σε κ.ο%	CO ₂ σε κ.ο%
Σε στάση	4-9	9-10
Σε σταθερή επιτάχυνση	1-7	12-13
Σε επιτάχυνση	0-8	10-11
Σε επιβράδυνση	2-9	9-10

Πίνακας Π.2 Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα στα καυσαέρια αυτοκινήτων.

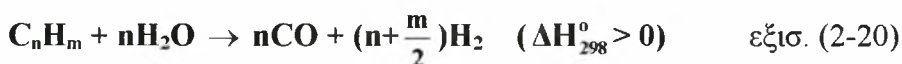


Σχήμα Π.8 Επίδραση του λόγου αέρα-καυσίμου στην παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων (HC) και οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Έτος	Είδος κινητήρα	CO	HC + NOx	Σωματίδια
1970-1990	Βενζίνη	--	--	--
	Diesel	8,9	2,5	0,35
EURO 1993	Βενζίνη	3,16	1,13	--
	Diesel	3,16	1,13	1,18
EURO 1996	Βενζίνη	2,2	0,55	--
	Diesel	1,0	0,7	0,08
EURO 2000	Βενζίνη	2,3	0,35	--
	Diesel	0,6	0,56	0,05

Πίνακας II.3 Επιτρεπτά όρια εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα στα αυτοκίνητα σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές.

Σε βιομηχανική κλίμακα το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται από τη διέλευση υδρατμών επάνω από διάλυρο άνθρακα (αντίδραση 2-20) ή από την *αναμόρφωση* κάποιου υδρογονάνθρακα (αντίδραση 2-21). Με τον όρο *αναμόρφωση* εννοείται η μετατροπή, με την προσθήκη θερμότητας, ενός υδρογονάνθρακα με υψηλή θερμογόνο δύναμη σε ένα αέριο μίγμα χαμηλής θερμογόνου δύναμης. Στις δυο επόμενες αντιδράσεις παρουσιάζεται ο γενικός τύπος σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τη διεργασία της αναμόρφωσης και ένα παράδειγμα που αφορά στην αναμόρφωση του άνθρακα.



Το αέριο μίγμα (CO + H₂) που σχηματίζεται τελικά από τις παραπάνω αντιδράσεις ονομάζεται αέριο σύνθεσης ή υδραέριο.

Κάτι ανάλογο με το σχηματισμό του μονοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, γίνεται και σε βιομηχανική

κλίμακα. Η παραγωγή του μονοξειδίου γίνεται από την αντίδραση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο παίζει το ρόλο του οξειδωτικού. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή και ως διεργασία Midrex ή ξηρή αναμόρφωση (dry reforming).



2.4 Τρόποι καταπολέμησης του μονοξειδίου του άνθρακα

Με όσα αναφέρθηκαν γίνεται κατανοητή η επικινδυνότητα του μονοξειδίου του άνθρακα και είναι εύλογο κανείς να αναρωτηθεί πως είναι δυνατόν να αποτραπεί η ανεξέλεγκτη παραγωγή του. Τόσο η φύση όσο και ο άνθρωπος έχουν αναπτύξει διάφορες μεθόδους ώστε να περιορίσουν στο ελάχιστο τις εκπομπές του μονοξειδίου. Παρακάτω δίνονται στοιχεία για τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί το μονοξείδιο του άνθρακα.

Φυσική απομάκρυνση του μονοξειδίου: Ο χρόνος παραμονής του μονοξειδίου στην ατμόσφαιρα έχει υπολογιστεί από 1-4 μήνες περίπου σε ατμοσφαιρικό ^{14}CO . Τα νετρόνια των κοσμικών ακτίνων παράγουν άτομα ^{14}C στα ανώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα. Σχεδόν όλα αυτά τα άτομα αντιδρούν με το οξυγόνο προς παραγωγή ^{14}CO . Η γνώση της ταχύτητας παραγωγής του ^{14}CO σε συνδυασμό με αυτό το μηχανισμό, μαζί με μετρήσεις της συγκεντρώσεις του ^{14}CO στην ατμόσφαιρα, επιτρέπουν τον προσδιορισμό του χρόνου παραμονής του². Η συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα σε μη κατοικημένες περιοχές είναι σταθερή και σχετικά μικρή και ίση περίπου με 0.1-0.2 ppm. Για να

² Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι με ^{14}CO και ^{14}C συμβολίζεται το ισότοπο του άνθρακα ο οποίος έχει στην περίπτωση αυτή ατομικό αριθμό 14 αντί για 12.

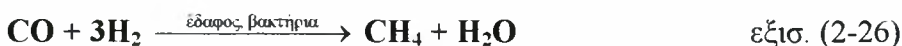
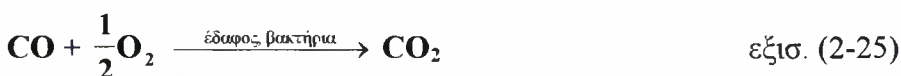
δικαιολογηθεί ένας τέτοιος μικρός χρόνος παραμονής και μια τέτοια μικρή συγκέντρωση θα πρέπει η ταχύτητα καταστροφής του μονοξειδίου του άνθρακα να είναι πολύ μεγάλη. Μετρήσεις του μονοξειδίου στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας δείχνουν ότι εκεί πρέπει να πραγματοποιείται η μεγαλύτερη έκταση της καταστροφής του. Πιστεύεται δε ότι η καταστροφή του μονοξειδίου του άνθρακα στην περιοχή αυτή γίνεται με τον ακόλουθο μηχανισμό, ο οποίος ευθύνεται για το 50% της καταστροφής του μονοξειδίου πριν αυτό φτάσει στην γη:



Οι υδροξυλικές ομάδες προέρχονται από την αντίδραση 2-11 όπως επίσης και από την αντίδραση φωτόλυσης του νερού:



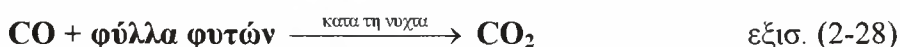
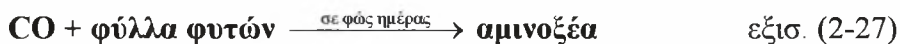
Με τον ίδιο μηχανισμό καταστρέφεται το μονοξείδιο του άνθρακα και στην τροπόσφαιρα. Στην επιφάνεια της γης το μονοξείδιο καταστρέφεται με βιολογικούς μηχανισμούς:



Οι μηχανισμοί αυτοί δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως και αποτελούν μυστήριο της φύσης. Είναι, όμως, γεγονός ότι γίνονται διαμέσου βακτηριδίων, αφού σε εδάφη αποστειρωμένα δεν πραγματοποιείται καταστροφή του μονοξειδίου. Το παρακάτω σχήμα (σχήμα II.9) δείχνει τυπικά αποτελέσματα απομακρύνσεως του μονοξειδίου από το έδαφος θερμοκρασίας 30°C.

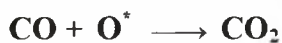
Οι μύκητες αυτοί του εδάφους μπορούν να απορροφήσουν μονοξειδίο με μέση ταχύτητα 2 μg/sec ανά m² εδάφους. Εφόσον το μονοξειδίο του άνθρακα που προέρχεται από καύση παράγεται κοντά στην γήινη επιφάνεια, η δραστητικότητα των μυκήτων του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο στην ελάττωση του μονοξειδίου που εκλύεται στην ατμόσφαιρα και οφείλεται σε ανθρώπινες δραστηριότητες.

Σημαντικό ρόλο στην καταπολέμηση του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελεί η ποσότητα που απορροφάται από φύλλα φυτών, η οποία ποικίλλει για τα διάφορα φυτικά είδη και κυμαίνεται από μηδέν έως 2 μg/sec ανά m² εδάφους. Αυτό σημαίνει ότι μερικά φυτά έχουν ικανότητα απορρόφησης του μονοξειδίου που συγκρίνεται με τους μύκητες του εδάφους. Οι ακριβείς μηχανισμοί δεν είναι πλήρως γνωστοί, πιθανολογούνται όμως οι παρακάτω αντιδράσεις:

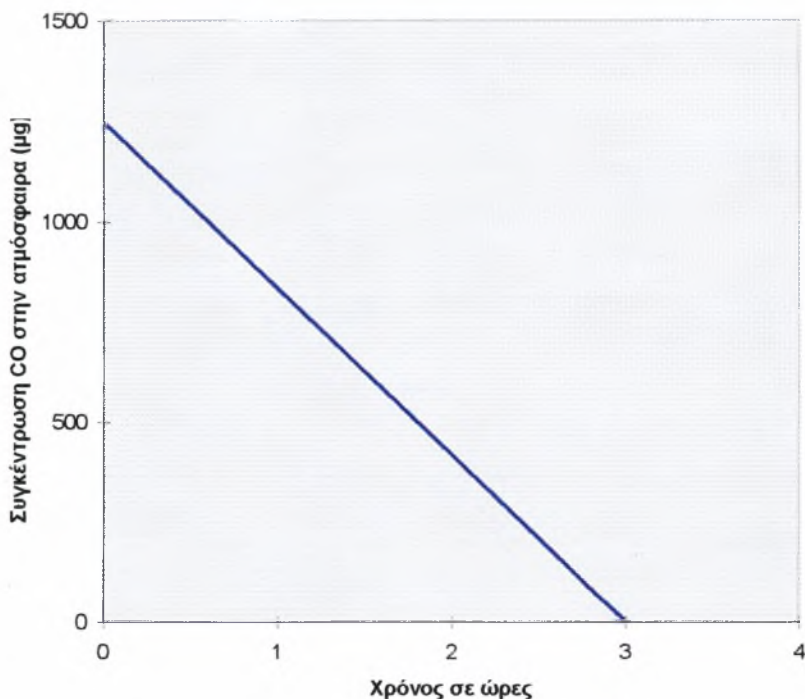


Είναι γνωστά μερικά σημεία του μηχανισμού της καταστροφής του μονοξειδίου του άνθρακα από ανώτερα φυτά. Στο φως, ο μηχανισμός φαίνεται να είναι η αναγωγή του μονοξειδίου προς 5-φορμυλο-τετραϋδροφολικό οξύ. Το ανηγμένο μονοξείδιο σταθεροποιείται με τη μορφή αμινοξύ-σερίνης με αποτέλεσμα να συμμετέχει στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων. Στο σκοτάδι, ολόκληρη σχεδόν η ποσότητα του απορροφημένου μονοξειδίου, από τα φύλλα των φυτών, οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα και ελευθερώνεται ξανά στην ατμόσφαιρα. Η ταχύτητα απορρόφησης του μονοξειδίου του άνθρακα είναι ίδια στο φως και στο σκοτάδι και επομένως όλο το 24ωρο τα φύλλα των φυτών απορροφούν το ατμοσφαιρικό μονοξείδιο με σταθερή ταχύτητα.

Τέλος, ένας άλλος μηχανισμός απομάκρυνσης του μονοξειδίου του άνθρακα θεωρείται και αυτός που πραγματοποιείται σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



εξίσ. (2-29)



Σχήμα II.9 Μεταβολή του ατμοσφαιρικού μονοξειδίου του άνθρακα από το έδαφος θερμοκρασίας 30°C σε σχέση με το χρόνο.

Η απομάκρυνση του μονοξειδίου από την ατμόσφαιρα με τους παραπάνω τρόπους δείχνει ότι η φύση μπορεί να ελέγχει την συγκέντρωση του χωρίς να της δημιουργεί ιδιαίτερο πρόβλημα. Παρόλα αυτά, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ επικίνδυνο αέριο και μπορεί να επιφέρει σοβαρά προβλήματα στη δημόσια υγεία έστω και σε διάστημα λίγων ωρών, κυρίως σε πόλεις με οξύ κοινωνιοικονομικό πρόβλημα (100-300 ppm ή 115-344 mg/m³). Για το λόγο αυτό, είναι σκόπιμο να παρακολουθείται συνεχώς η περιεκτικότητα

της ατμόσφαιρας σε μονοξείδιο, ώστε σε περιπτώσεις κυκλοφοριακής συμφόρησης και επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας να λαμβάνονται μέτρα απορρύπανσης εγκαίρως.

Τεχνητή απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα: Ο έλεγχος της ατμόσφαιρας των κατοικημένων περιοχών έχει άμεση σχέση με την κυκλοφορία των αυτοκινήτων. Ο περιορισμός των εκπομπών επιτυγχάνεται με καλύτερη λειτουργία του κινητήρα, όσο με τη βοήθεια ειδικών αντιδραστηρίων στους οποίους διοχετεύονται τα καυσαέρια. Βέβαια, ο κυριότερος τρόπος αντιμετώπισης των καυσαερίων γίνεται με τη χρησιμοποίηση καταλυτών. Ενδεικτικά για το αυτοκίνητο έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη καταλυτών σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας τους.

■ **Καταλυτικός μετατροπέας οξείδωσης.** Με τη διοχέτευση δευτερογενούς ρεύματος αέρα, τα καυσαέρια διαβιβάζονται στον καταλυτικό μετατροπέα. Οι υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με τη μέθοδο όμως αυτή, δεν απομακρύνονται τα οξείδια του αζώτου (NO_x).

■ **Καταλυτικός μετατροπέας διπλής κλίνης.** Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται δύο καταλυτικοί μετατροπείς σε σειρά. Ο πρώτος περιέχει αναγωγικό καταλύτη και ο δεύτερος οξειδωτικό. Μεταξύ των δύο μετατροπέων διαβιβάζεται δευτερογενές ρεύμα αέρα. Στον αναγωγικό καταλύτη τα οξείδια του αζώτου μετατρέπονται σε ατμοσφαιρικό άζωτο, ενώ στον οξειδωτικό το μονοξείδιο και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερού.

■ **Καταλυτικός τριοδικός μετατροπέας.** Στην περίπτωση αυτή διαβιβάζονται τα καυσαέρια στον μετατροπέα χωρίς προσθήκη

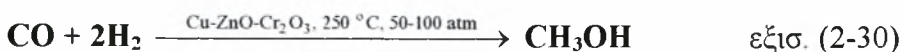
δευτερογενούς ρεύματος αέρα. Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, το μονοξείδιο του άνθρακα και τα οξείδια του αζώτου απομακρύνονται ταυτόχρονα. Στη μέθοδο αυτή απαιτείται μια σχεδόν στοιχειομετρική σύσταση των καυσαερίων, που πετυχαίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ρυθμιστή.

Το φαινόμενο της κατάλυσης και η μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων από την εφαρμογή της θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω.

2.5 Το μονοξείδιο του άνθρακα σε βιομηχανικές εφαρμογές

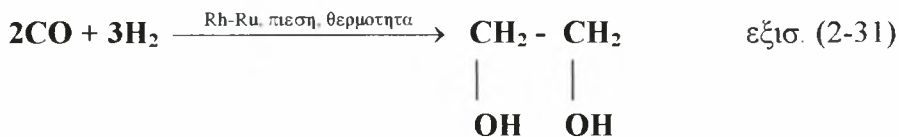
Μέχρι τώρα το μονοξείδιο του άνθρακα παρουσιάστηκε μόνο σαν ένας ρύπος πολύ επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, αλλά και για τη ζωή στο πλανήτη γενικότερα. Σε αντίθεση με όλα τα παραπάνω, το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο σε βιομηχανικές συνθέσεις ή σε βιομηχανικό καύσιμο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί μέρος ενός αερίου μίγματος που ονομάζεται αέριο σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$). Το αέριο σύνθεσης είναι πολύ βασικό συστατικό για την σύνθεση πολλών χρήσιμων οργανικών ενώσεων όπως π.χ. της μεθανόλης. Η μεθανόλη παρασκευάζεται κατά κύριο λόγο από την υδρογόνωση του αερίου σύνθεσης, το οποίο βρίσκεται σε υψηλή πίεση πάνω σε καταλύτες χαλκού, οξειδίου του χρωμίου, οξειδίου του ψευδαργύρου κ.λ.π.



Αν χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες ρόδιο ή ρουθίνιο, οι οποίοι στη συνέχεια θερμανθούν παρουσία του συμπιεσμένου αερίου σύνθεσης, τότε σχηματίζεται η 1,2 αιθανοδιόλη (αιθυλική

γλυκόλη) από την εκλεκτική σύζευξη-υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα.

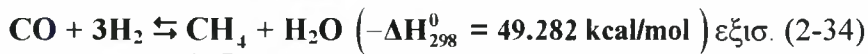


Άλλες καταλυτικές αντιδράσεις, όπου από το αέριο σύνθεσης είναι δυνατό να προκύψουν σαν παραπροϊόντα αλκοόλες, πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας σε ρόλο καταλύτη κοβάλτιο (Co) ή σίδηρο (Fe) (για την σύνθεση υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται σαν καύσιμα ή λιπαντικά). Αυτή η αντίδραση ανακαλύφθηκε στην αρχή του 19^{ου} αιώνα και αναπτύχθηκε στη Γερμανία τη δεκαετία του 1920. Η εφαρμογή της βοήθησε τη χώρα να ικανοποιήσει τις ενεργειακές της απαιτήσεις κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, όπου το πετρέλαιο είχε εκλείψει. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή και ως η αντίδραση των Fischer-Tropsch:



Το 1943, παράχθηκαν στη Γερμανία περισσότεροι από 500.000 τόνοι υδρογονανθράκων και άλλων προϊόντων (απορρυπαντικά, βενζίνη, λιπαντικά) με τη μέθοδο αυτή. Σήμερα, μόνο η Νότια Αφρική ικανοποιεί μέρος των αναγκών της σε καύσιμα με την αντίδραση των Fischer-Tropsch.

Από το μονοξείδιο του άνθρακα μπορούμε να παράγουμε πολλά *εναλλακτικά* καύσιμα (με τον όρο *εναλλακτικά* καύσιμα εννοούμε τα καύσιμα που δεν προέρχονται από την κατεργασία του αργού πετρελαίου). Ενδεικτικά από την αναμόρφωση του μονοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, είναι δυνατόν να προκύψουν διάφορα εναλλακτικά καύσιμα.



Το όφελος από τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι ότι από τη μια καταστρέφεται το μονοξείδιο του άνθρακα, που είναι επικίνδυνος ρύπος και από την άλλη παράγονται καύσιμα σε μια εποχή όπου τα ήδη υπάρχοντα καύσιμα αδυνατούν να ικανοποιήσουν τις ενεργειακές ανάγκες.

Τέλος, χρήσιμες βιομηχανικές συνθέσεις, που προέρχονται από τις αναγωγικές ιδιότητες του μονοξειδίου του άνθρακα, θεωρούνται και τα μεταλλοκαρβονύλια. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται πολύ συχνά, κυρίως στη χημική βιομηχανία, σαν καταλύτες. Απόρροια των αναγωγικών αυτών ιδιοτήτων του μονοξειδίου του άνθρακα είναι και η χρησιμοποίηση του στην πυρομεταλλουργία για την αναγωγή του σιδήρου.

2.6 Προσδιορισμός του μονοξειδίου του άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

α) Χημικές μέθοδοι

1. Μέθοδος του πεντοξειδίου του ιωδίου, I_2O_5 .

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα με το πεντοξείδιο του ιωδίου σε θερμοκρασία 135-150 °C προς σχηματισμό ατμών ιωδίου.



2. Μέθοδος του n-σουλφαμινοβενζοϊκού αργύρου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με αλκαλικό διάλυμα του αντιδραστηρίου αυτού προς σχηματισμό κολλοειδούς αιωρήματος αργύρου, το οποίο και φωτομετρείται (400-625 nm).

3. Μέθοδος αντικατάστασης υδραργύρου.

Στη μέθοδο αυτή το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με θερμό οξείδιο του υδραργύρου προς σχηματισμό ατμών υδραργύρου, οι οποίοι προσδιορίζονται φωτομετρικά χρησιμοποιώντας το μήκος κύματος του υδραργύρου (253,7 nm).

β) Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά ηλεκτροχημικά σε εξειδικευμένο ηλεκτρόδιο το οποίο είναι εμβαπτισμένο σε κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η όλη διάταξη παρέχει τη δυνατότητα για συνεχή καταγραφή της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα.

γ) Μέθοδος της μη διαχεόμενης υπέρυθρης ανάλυσης (NDIR).

Η κλασική μέθοδος προσδιορισμού του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών είναι η μέθοδος ανάλυσης της μη-διαχεόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη ευαισθησία ώστε να μέτρα τις συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα των δρόμων με μικρή ή μεγάλη κυκλοφορία (1-50 ppm). Δεν είναι, όμως, το ίδιο αξιόπιστη για τον προσδιορισμό του μονοξειδίου σε μη αστικές ή απομακρυσμένες περιοχές.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας ανάμεσα σε ένα αέριο δείγμα και ένα αέριο αναφοράς που δεν απορροφάται σε αυτή τη περιοχή του φάσματος. Η μέθοδος διαφέρει από την κοινή φασματομετρία υπέρυθρου στο ότι χρησιμοποιείται το σύνολο της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία διέρχεται διαδοχικά από το

μίγμα και το αέριο αναφοράς. Το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται στα 4,67 nm και στα 4,72 nm.

δ) Άλλες μέθοδοι προσδιορισμού του μονοξειδίου του άνθρακα

Ο αεριοχρωματογραφικός προσδιορισμός του μονοξειδίου του άνθρακα μετά από καταλυτική ανάγωση του προς μεθάνιο και ανίχνευση με ιονισμό σε φλόγα είναι πιο ευαίσθητος από τη μέθοδο NDIR και εφαρμόζεται στις συσκευές ταυτόχρονου προσδιορισμού μεθανίου, μονοξειδίου του άνθρακα και άλλων υδρογονανθράκων.

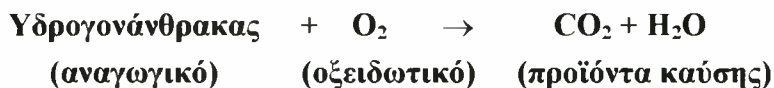
2.7 Καύση και κατάλυση

2.7.1 Γενικά περί καύσης

Η καύση αποτελούσε και εξακολουθεί να αποτελεί την κύρια διεργασία παραγωγής θερμότητας αλλά και έργου πάνω στο πλανήτη. Η αντίδραση της καύσης γίνεται με κύριο σκοπό την μετατροπή (εξαγωγή) της χημικής ενέργειας που περιέχεται σε μία χημική ένωση. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται και θερμότητα της αντίδρασης καύσης. Ο όρος καύση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια πολύ πλατειά τάξη φαινομένων, μεταξύ των οποίων την ταχεία οξείδωση μιας ουσίας, η οποία είναι εξώθερμη, πράγμα που σημαίνει έκλυση θερμότητας. Το βάρος του ορισμού της καύσης έγκειται στον όρο "ταχεία". Πράγματι, όταν η οξείδωση είναι πολύ γρήγορη, η θερμοκρασία των ουσιών που οξειδώνονται ανέρχεται γρήγορα, επειδή οι μηχανισμοί της μετάδοσης της θερμότητας (αγωγή, συναγωγή, ακτινοβολία) δεν έχουν τον κατάλληλο χρόνο να απάγουν όλη την παραγόμενη θερμότητα. Στην πορεία της καύσης ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας είναι δυνατό να παρατηρηθεί ή όχι εμφάνιση φλόγας. Με το μηχανισμό της καύσης έχουμε στην ουσία τη μετατροπή της χημικής ενέργειας μιας ουσίας σε θερμική, η οποία με τη σειρά της και με κατάλληλες διατάξεις μπορεί να

μετατραπεί σε μηχανικό έργο. Με βάση τον παραπάνω συλλογισμό βασίζεται η λειτουργία των θερμικών μηχανών. Σε αντιδιαστολή με την καύση, η οξείδωση, φαινόμενο ανάλογο με την καύση, πραγματοποιείται σχετικά αργά, οπότε και χαρακτηρίζεται σα βραδεία καύση. Η παραγόμενη θερμότητα κατά την οξείδωση είναι η ίδια με αυτή της καύσης, δεν είναι όμως εκμεταλλεύσιμη γιατί δεν μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο στις θερμικές μηχανές.

Η διεργασία της καύσης αποτελείται από την ένωση μιας αναγωγικής και μιας οξειδωτικής ουσίας προς παραγωγή, συνήθως διοξειδίου του άνθρακα και νερού.



Τα διάφορα είδη καύσεως μπορούν να διαχωριστούν με δύο τρόπους:

α) Ανάλογα με τον τρόπο καύσης:

- Καύση σε εστία (πετρέλαιο, κάρβουνο, ξύλο)
- Καύση μέσα σε μηχανή εσωτερικής καύσης (βενζινομηχανές, αεριοστρόβιλους)

β) Ανάλογα με τα προϊόντα καύσης:

- Τέλεια καύση, όταν στα προϊόντα δεν υπάρχουν καύσιμα συστατικά. Το καύσιμο στην περίπτωση αυτή έχει αποδώσει τα μέγιστο της θερμικής ενέργειας που θα μπορούσε να αποδώσει.
- Ατελής καύση, όταν στα προϊόντα υπάρχουν διάφοροι ρύποι και κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα και αιθάλη. Είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή το καύσιμο αποδίδει μέρος της θερμικής του ικανότητας.

Εκτός από τα κύρια προϊόντα της καύσης παράγονται και άλλες ουσίες οι οποίες πιθανόν να αποτελούν ρύπους για την ατμόσφαιρα.

Το πιο γνωστό παραπροϊόν της καύσης, ο καπνός ήταν ανέκαθεν το στοιχείο αναγνώρισης κάποιας εστίας καύσης. Στις παλιότερες εποχές όπου έβγαινε μαύρος καπνός, από τα εργοστάσια ήταν σημάδι εθνικής ευημερίας. Σήμερα, με την ανάπτυξη της σχετικής νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος τα πράγματα έχουν αλλάξει και ακόμη, όταν οι καμινάδες των εργοστασίων δε βγάζουν μαύρο καπνό αντιμετωπίζονται με σχετική υποψία. Πράγματι, κάθε εστία καύσης παράγει ένα πλήθος από αόρατους ρύπους, όπως λ.χ. μονοξειδίο του άνθρακα, οξειδία του αζώτου, οξειδία του θείου, υδρογονάνθρακες κ.τ.λ. Οι περισσότεροι από τους ρύπους αυτούς σχηματίζονται, όταν εξαιτίας της μεγάλης έκλυσης θερμότητας, πραγματοποιούνται παράλληλα και ορισμένες ενδόθερμες αντιδράσεις σε υψηλές θερμοκρασίες (>1800°C). Μια τέτοια αντίδραση είναι και η παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου.



Στην παραγωγή των τοξικών αυτών ουσιών συμβάλλει και η παρουσία ετεροατομικών ενώσεων (οι οποίες εκτός από άνθρακα οξυγόνο και υδρογόνο περιέχουν άζωτο ή/και θείο) που υπάρχουν σε μικρό ποσοστό μέσα στο ίδιο το καύσιμο.



Εκτός από τις παραπάνω ρυπογόνες ουσίες που επιβαρύνουν δραστικά το περιβάλλον, κατά την ατελή καύση ενός υδρογονάνθρακα σχηματίζονται και αρκετά τοξικά οργανικά παραπροϊόντα (αλδεύδες, ολεφίνες). Η αφαίρεση των τοξικών ενώσεων από τα καυσαέρια συνοδεύεται από οικονομική επιβάρυνση και επιπρόσθετες δυσκολίες εξαιτίας της αναγκαιότητας ειδικής κατεργασίας πολύ μεγάλων ροών καυσαερίων.

2.7.2 Καύσιμα

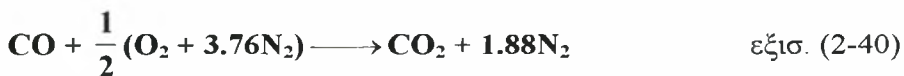
Οι ενώσεις που πραγματοποιούν την αντίδραση της καύσης μπορούν να χαρακτηριστούν σαν καύσιμα. Κατ'αρχήν, όλη η βιομάζα του πλανήτη μας είναι ένα καύσιμο. Εκτός από τη βιομάζα, πολλές ουσίες μπορούν να θεωρηθούν σαν καύσιμα. Στις ενώσεις που δεν καίγονται βρίσκονται τα μέταλλα, με εξαίρεση το μαγνήσιο. Εκτός αν βρίσκονται σε μορφή αιωρούμενης σκόνης στον αέρα, αρκετά μέταλλα οξειδώνονται με τέτοια ταχύτητα, που θα μπορούσαμε να πούμε ότι καίγονται. Γενικά, τα καύσιμα μπορούν να καταταγούν κατά πολλούς τρόπους, με τον επικρατέστερο να δίνεται παρακάτω:

- **Συμβατικά καύσιμα**, στα οποία η θερμότητα παράγεται κατά την ένωση τους με οξυγόνο. Συνήθως είναι ορυκτά και ανάλογα με την κατάσταση τους διακρίνονται σε:
 - 1) Στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες)
 - 2) Υγρά καύσιμα (πετρέλαιο και τα παράγωγα του, μεθανόλη)
 - 3) Αέρια καύσιμα (φυσικό αέριο)
- **Πυρηνικά καύσιμα**, στα οποία η θερμότητα παράγεται από πυρηνικές διεργασίες που συμβαίνουν στο πυρήνα του ατόμου. Οι πυρηνικές αντιδράσεις διαιρούνται σε:
 - 1) Αντιδράσεις σχάσεως
 - 2) Αντιδράσεις σύντηξης
- **Εναλλακτικά καύσιμα**, τα οποία δεν αποτελούν παράγωγα του ακατέργαστου πετρελαίου, ενώ μερικά από αυτά δεν είναι ούτε οργανικές ενώσεις (υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, αιθανόλη, φυσικό αέριο, βιομάζα κτλ).

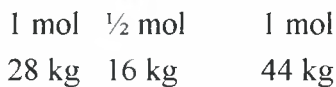
2.7.3 Θερμοδυναμική της καύσης

Σε αυτή την ενότητα αναπτύσσονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά τα οποία κρίνονται απαραίτητα για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της καύσης. Τα σημαντικότερα θέματα σχετικά με την

καύση και με τα αντιδρώντα συστήματα αποτελούν: η πρότυπη θερμότητα αντίδρασης και σχηματισμού, η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας, η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, καθώς επίσης και η χημική ισορροπία μιας αντίδρασης. Η γνώση των καταστάσεων ισορροπίας κρίνεται απαραίτητη, επειδή σε πολλές συσκευές, που πραγματοποιείται η καύση, μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για όλες τις παραμέτρους της διεργασίας της καύσης. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία ενός μίγματος στην έξοδο από έναν αντιδραστήρα σταθερής ροής επηρεάζεται από τις αντίστοιχες καταστάσεις ισορροπίας του μίγματος. Η όλη θερμοδυναμική ανάλυση των παραπάνω όρων θα γίνει σύμφωνα με τη διεργασία καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα με καθαρό οξυγόνο ή αέρα. Δηλαδή:



Στην περίπτωση που διατίθεται μόνον οξυγόνο στο ρόλο του οξειδωτικού, τότε η απαίτηση για πλήρης καύση του καυσίμου θα είναι:



Στην περίπτωση όμως που η καύση του μονοξειδίου γίνεται με αέρα τότε πρέπει να υπολογιστεί το ελάχιστο πόσο αέρα (δηλαδή το ελάχιστο ποσό οξυγόνου) που απαιτείται για πλήρης καύση του μίγματος. Από την εξίσωση 2-40 προκύπτει:

στοιχειομετρικός λόγος αέρα-καυσίμου: $(A/F)_{\text{στοιχ.}} =$

$$\left(\frac{m_{\text{αέρα}}}{m_{\text{καυσίμου}}} \right) = \frac{4,76}{1} \cdot \frac{MB_{\text{αέρα}}}{MB_{\text{καυσίμου}}} = 4,93 \quad \text{εξισ. (2-42)}$$

Όλες οι χημικές αντιδράσεις συνοδεύονται κατά την εξέλιξη τους από μεταφορά θερμότητας ή μεταβολή θερμοκρασίας ή και από τα δυο μαζί. Αυτά τα αποτελέσματα αποτελούν μια επιβεβαίωση των διαφορών της μοριακής δομής και επομένως των ενεργειακών επιπέδων μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να πραγματοποιηθούν οι απειριορίστου αριθμού χημικές αντιδράσεις. Κάθε ένας από αυτούς συνοδεύεται από ένα ιδιαίτερο θερμικό αποτέλεσμα. Το πόσο της θερμότητας που απαιτείται για μια την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης εξαρτάται από τις θερμοκρασίες τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων. Εάν θεωρηθεί ένας σταθερός όγκος ελέγχου (ή ένας αντιδραστήρας σταθερής ροής) στον οποίο και τα προϊόντα και τα αντιδρώντα έχουν τελικά την ίδια θερμοκρασία (25 °C, 1 atm), τότε μπορεί να οριστεί η θερμότητα της αντίδρασης ή όταν γίνεται αναφορά σε αντιδράσεις καύσης, τη θερμότητα καύσης. Η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση, εφόσον δεν ανεβάζει τη θερμοκρασία των προϊόντων, απομακρύνεται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα η θερμότητα αυτή να ονομάζεται θερμότητα αντίδρασης. Από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής είναι δυνατό να εξαχθούν τα συμπεράσματα που αναφέρονται στη συνέχεια. Εφόσον δεν υπάρχουν μεταβολές στην κινητική και δυναμική ενέργεια των μορίων, τότε θα ισχύει:

$$q = h_o - h_i = h_{\text{προϊόντων}} - h_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{οπότε } \Delta h_R = q = h_{\text{προϊόντων}} - h_{\text{αντιδρώντων}}$$

άρα η ενθαλπία της αντίδρασης ορίζεται ως:

$$\Delta H_R = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Η θερμότητα της καύσης Δh_c (γνωστή και ως θερμογόνος δύναμη) αριθμητικά είναι ακριβώς η ίδια με τη θερμότητα της αντίδρασης, μόνο που έχει διαφορετικό πρόσημο. Ως ανώτερη και κατώτερη θερμογόνος δύναμη ονομάζεται η θερμότητα της αντίδρασης που υπολογίζεται θεωρώντας ότι όλο το νερό το οποίο υπάρχει μέσα στο μίγμα συναντάται συμπυκνωμένο σε υγρή μορφή. Την κατώτερη θερμογόνο δύναμη αποτελεί η περίπτωση όπου το νερό θεωρείται μη συμπυκνωμένο. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του η-δεκανίου ($C_{10}H_{22}$) στους 298 Kelvin είναι 48,020 kJ/kg και 44,602 kJ/kg αντίστοιχα, δηλαδή η ποσοστιαία διαφορά είναι της τάξης του 7,6%. Στη περίπτωση όμως του μονοξειδίου του άνθρακα, όπου δεν περιέχεται νερό ή έστω υδρογόνο στην ένωση του, η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι η ίδια και ίση με 10,095 kJ/kg.

Από την καύση του μονοξειδίου του άνθρακα εξάγονται και άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη, όπως η θερμότητα σχηματισμού. Η θερμότητα σχηματισμού ορίζεται σαν την θερμότητα που απαιτεί μια αντίδραση για το σχηματισμό μίας μόνο ένωσης από τα στοιχεία που την απαρτίζουν. Η θερμότητα σχηματισμού συμβολίζεται με ΔH_f και συνήθως υπολογίζεται στη θερμοκρασία των 298 Kelvin.

Σύμφωνα με τις παραπάνω πληροφορίες μπορεί να οριστεί και η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας. Η θερμοκρασία της διεργασίας αυτής προκύπτει στην ουσία (α) όταν η αντίδραση γίνεται αδιαβατικά, δηλαδή χωρίς εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του όγκου ελέγχου που βρίσκεται το αντιδρών μίγμα και του περιβάλλοντος και (β) όταν δεν υπάρχουν άλλες επιδράσεις, όπως ηλεκτρικά φαινόμενα, έργο, ιονισμός, σχηματισμός ελεύθερων ριζών κ.τ.λ. Στους

υπολογισμούς της θερμοκρασίας φλόγας για διεργασίες καύσεων η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας προϋποθέτει τέλεια καύση, μολονότι στην πραγματικότητα, για λόγους θερμοδυναμικής ισορροπίας, η καύση μπορεί να είναι και ατελής. Η θερμοκρασία αδιαβατικής αντίδρασης δίνει τη μέγιστη δυνατή θερμοκρασία μιας διεργασίας. Φυσικά, η πραγματική θερμοκρασία μπορεί να είναι μικρότερη. Η θερμοκρασία αδιαβατικής αντίδρασης βοηθά στην επιλογή των υλικών και των προδιαγραφών που πρέπει να ικανοποιεί το δοχείο της αντίδρασης. Στον υπολογισμό της θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας υποτίθεται ότι όλη η ενέργεια που ελευθερώνεται, από την αντίδραση σε κάποια θερμοκρασία, καθώς και η ενέργεια που περιέχουν τα ρεύματα στην είσοδο, χρησιμοποιούνται για την ανύψωση της θερμοκρασίας των προϊόντων. Γνωρίζοντας ότι τα προϊόντα έχουν στην έξοδο τη θερμοκρασία της αντίδρασης είναι γνωστή και η θερμοκρασία της αντίδρασης. Για την εύρεση της θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας είναι συνήθως αναγκαία η χρήση της μεθόδου δοκιμής και σφάλματος. Η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας για την καύση στοιχειομετρικού μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα με αέρα είναι 2345 °C.

Σε διεργασίες καύσης που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, τα προϊόντα της καύσης δεν είναι απλώς ένα μίγμα ιδανικών αερίων, όπως μπορεί να καθοριστεί από το ισοζύγιο ατόμων που απαιτείται για τον ανεύρεση της στοιχειομετρίας. Κατά πολύ περισσότερο οι μεγαλύτερες ενώσεις διασπώνται σ'ένα πλήθος πολύ μικρότερων ενώσεων. Κάτω από ορισμένες περιπτώσεις θα μπορούσαν να θεωρηθούν σαν μικρό ποσοστό. Στην πραγματικότητα όμως αποτελούν πολύ μεγάλο. Για παράδειγμα, τα ιδανικά προϊόντα που προέρχονται από την καύση ενός υδρογονάνθρακα με αέρα είναι CO_2 , N_2 , H_2O , και O_2 . Η διάσπαση των προϊόντων αυτών και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ τους δημιουργούν τα ακόλουθα προϊόντα: H_2 , OH , H , O , NO , N και CO . Για τον υπολογισμό των προϊόντων καύσης χρησιμοποιείται το κριτήριο της

χημικής ισορροπίας και κατ' επέκταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Χημική ισορροπία επιτυγχάνεται, όταν για σταθερή θερμοκρασία και πίεση ο ρυθμός αλλαγής των συγκεντρώσεων όλων των ενώσεων γίνεται μηδέν. Σε μερικές περιπτώσεις η επίτευξη της χημικής ισορροπίας γίνεται πολύ γρήγορα, ενώ σε άλλες αρκετά αργά. Για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι απαραίτητο να υπάρχει ισορροπία μεταξύ των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας των μορίων, πλήρης χημική ισορροπία και πλήρης ισορροπία χώρου. Με τη βοήθεια της θερμοδυναμικής ισορροπίας μπορούν να υπολογιστούν όλα τα υπόλοιπα μεγέθη των ενώσεων, όπως η εσωτερική ενέργεια, η ενθαλπία κ.τ.λ.

2.7.4 Χημική κινητική της καύσης

Η χημική κινητική αφορά στη μελέτη του ρυθμού και του μηχανισμού διαμέσου του οποίου ένα χημικό είδος μετατρέπεται σε ένα άλλο. Ως ρυθμός ορίζεται η μάζα σε moles ενός προϊόντος που παράγεται ή ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά μονάδα χρόνου. Ο μηχανισμός είναι μια ακολουθία χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα, το συνολικό αποτέλεσμα των οποίων παράγει τη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Οι Basolo και Pearson περιέγραψαν τον όρο μηχανισμός ως εξής: Με τον όρο μηχανισμός εννοούνται όλες οι ατομικές συγκρούσεις ή οι βασικές διαδικασίες που εμπεριέχουν μόρια (συμπεριλαμβάνονται άτομα, ρίζες και ιόντα) και οι οποίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα ή συνεχώς, παράγοντας τον παρατηρούμενο ολικό ρυθμό. Ο μηχανισμός μιας αντίδρασης μπορεί να δώσει μια λεπτομερή στερεοχημική εικόνα για κάθε βήμα που πραγματοποιείται.

Ειδικότερα ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης ενός συστατικού i σε μια ομογενή αντίδραση μπορεί να εκφρασθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad \text{εξισ. (2-43)}$$

όπου με n_i και C_i παριστάνονται αντίστοιχα ο αριθμός των moles και η συγκέντρωση του συστατικού i . Αν το i είναι προϊόν, τότε ο ρυθμός θα είναι θετικός και αντίστροφα αρνητικός, αν το i είναι αντιδρών.

Οι πρώτοι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη χημική κινητική διαπίστωσαν ότι οι ρυθμοί των αντιδράσεων και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σχετίζονται μεταξύ τους με απλές σχέσεις. Σε γενικές γραμμές, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A , σύμφωνα με τη μονόδρομη αντίδραση:



μπορεί να γράφει και ως εξής:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad \text{εξισ. (2-45)}$$

όπου το a εκφράζει την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών A και το b την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών B . Η σταθερά αναλογίας k ονομάζεται κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης και εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία, ενώ είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις. Επίσης, τάξη της αντίδρασης ονομάζεται το άθροισμα των εκθέτων a και b . Οι όροι αυτοί έχουν συνήθως ακέραιες τιμές, μπορεί όμως να συναντηθούν και με κλασματικές. Ανάλογα λοιπόν με το άθροισμα όλων των εκθετών, οι αντιδράσεις ονομάζονται πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης κ.τ.λ. Η τάξη της αντίδρασης είναι μια εμπειρική έννοια γι' αυτό και πρέπει πάντα να προσδιορίζεται πειραματικά.

Το δεύτερο παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται ο ρυθμός μιας αντίδρασης αποτελεί η κινητική σταθερά k , η οποία επηρεάζεται μόνο από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση της σταθεράς k από τη θερμοκρασία δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση, η οποία ονομάζεται εξίσωση του Arrhenius:

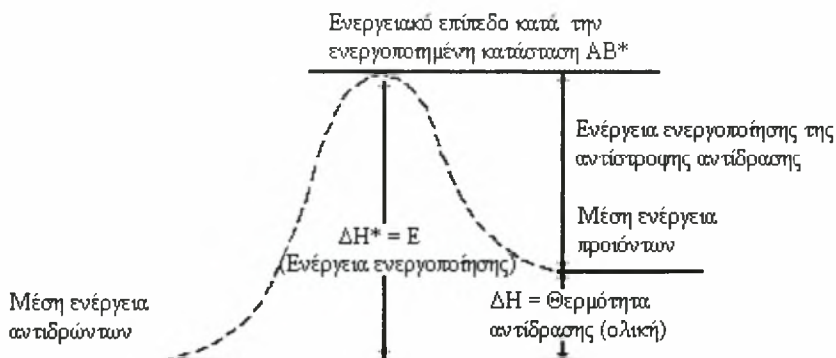
$$k = Ae^{\frac{-E}{R_g T}} \quad \text{εξίσ. (2-46)}$$

όπου με A παριστάνεται ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας, με E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με R_g η παγκόσμια σταθερά και με T η θερμοκρασία. Με συνδυασμό των δύο παραπάνω εξισώσεων προκύπτει ότι:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = Ae^{\frac{-E}{R_g T}} C_A^a C_B^b \quad \text{εξίσ. (2-47)}$$

Η παραπάνω εξίσωση παρέχει μια ακριβή περιγραφή του ρυθμού ως προς μεταβλητές, οι οποίες είναι δυνατό να μετρηθούν πειραματικά, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία. Η ισχύς της περιορίζεται αποκλειστικά σε στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ωστόσο, η εκθετική επίδραση της θερμοκρασίας συχνά αντιπροσωπεύει με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού για μια συνολική αντίδραση. Βέβαια, στην περίπτωση αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης δεν ορίζεται με ακρίβεια και μπορεί να είναι ένας συνδυασμός τιμών της E για τα περισσότερα από τα στοιχειώδη βήματα.

Ένας τρόπος για την καλύτερη κατανόηση της ενέργειας ενεργοποίησης αποτελεί και το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα II.10 Ενεργειακά επίπεδα του αρχικού, του ενεργοποιημένου και του τελικού σταδίου (ενδόθερμη αντίδραση).

Στην αρχή τα αντιδρώντα βρίσκονται σε ηρεμία έχοντας μια αρχική μέση ενέργεια. Στη συνέχεια με διάφορους τρόπους (συνήθως παροχής θερμότητας) ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης φτάνουν το ενεργειακό “φράγμα” που χρειάζεται, ώστε να δημιουργηθεί το ενδιάμεσο προϊόν και στη συνέχεια τα τελικά προϊόντα. Στη περίπτωση του παραπάνω σχήματος, επειδή η αναφορά γίνεται σε ενδόθερμη αντίδραση, τα τελικά προϊόντα θα έχουν υψηλότερη μέση ενέργεια από τα αντιδρώντα λόγω προσρόφησης θερμότητας. Σε εξώθερμες αντιδράσεις, όπως είναι η καύση, συμβαίνει το αντίθετο.

Με τα χρόνια συγκεντρώθηκαν αρκετά πειραματικά αποτελέσματα για τη χημική κινητική πολλών αντιδράσεων, αποδεικνύοντας έτσι ότι ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων γίνεται συνήθως διαμέσου μιας σειράς από απλά βήματα. Κάθε βήμα αποτελείται από μια απλή αντίδραση, στην οποία μόνο ένας ή δύο το πολύ ατομικοί δεσμοί διασπώνται ή σχηματίζονται.

Οι ρυθμοί των βημάτων αυτών διαφέρουν μεταξύ τους και ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης καθορίζεται από τον πιο αργό. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι η αλληλουχία βημάτων, η οποία περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται τα προϊόντα. Εάν

είναι γνωστός, τότε μπορεί να υπολογιστεί και ο ρυθμός της αντίδρασης και στη συνέχεια να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης.

Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για την ομογενή οξείδωση και του μονοξειδίου του άνθρακα. Είναι γνωστό ότι η οξείδωση του άνθρακα είναι πολύ αργή, εκτός αν εμπεριέχονται στην αντίδραση άτομα υδρογόνου. Μικρές ποσότητες νερού ή υδρογόνου μπορούν να έχουν θεαματικά αποτελέσματα στο ρυθμό της οξείδωσης. Αυτό γίνεται, επειδή ο μηχανισμός οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα που εμπεριέχει ρίζες υδροξυλίου είναι γρηγορότερος από την περίπτωση των O_2 και O^* (ión οξυγόνου). Θεωρώντας την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία νερού, τότε μπορεί να περιγράψει στα ακόλουθα τέσσερα στάδια:



Το στάδιο 1 είναι αρκετά αργό και δεν συνεισφέρει σημαντικά στο σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά ο κύριος ρόλος φαίνεται να είναι η έναρξη της ακολουθίας.

Εάν αντί για νερό η οξείδωση του CO γίνει παρουσία υδρογόνου, τότε τα στάδια είναι τα εξής:



Στις ίδιες αρχές που βασίζονται οι ομογενείς αντιδράσεις ακολουθούν και οι ετερογενείς αντιδράσεις, όπως οι καταλυτικές αντιδράσεις. Οι καταλυτικές αντιδράσεις είναι και οι πιο ενδιαφέρουσες γιατί αυτές συνήθως απαντώνται στη βιομηχανία. Οι καταλύτες

παρόλο που παραμένουν αμετάβλητοι δε σημαίνει ότι δεν συμμετέχουν και στην αντίδραση. Σύμφωνα με τη θεωρία της ενέργειας ενεργοποίησης ο μηχανισμός της αντίδρασης θα πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε η παρουσία του καταλυτικού υλικού να μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης. Οι καταλύτες επιδρούν συνήθως θετικά (αν και υπάρχουν και φαινόμενα αντικατάλυσης, όπου ο καταλύτης παρεμποδίζει την πραγματοποίηση της αντίδρασης) στο ρυθμό μιας αντίδρασης, γιατί με τη δράση τους πετυχαίνεται ένας διαφορετικός μηχανισμός της αντίδρασης, κάθε βήμα του οποίου έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από μια μη καταλυτική διεργασία. Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου μεταξύ του αντιδρώντος και του καταλύτη θεωρείται από πολλούς μια αποδεκτή βάση για την ερμηνεία των φαινομένων της κατάλυσης. Έστω για παράδειγμα η αντίδραση:



η οποία υποτίθεται ότι καταλύεται με τη βοήθεια δύο ενεργών κέντρων του X_1 και του X_2 τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα A και B . Η αντίδραση θα είναι καταλυτική, αν μετά τα την πραγματοποίηση του τελικού προϊόντος C τα X_1 και X_2 παραμείνουν αναλλοίωτα. Γενικά, η συνολική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί στα ακόλουθα στάδια:



Η μελέτη της κινητικής μιας αντίδρασης είναι αρκετά δύσκολη λόγω της έλλειψης πληροφοριών και πειραματικών αποτελεσμάτων για την ακριβή δομή των χημειοροφημένων ειδών και των συγκεντρώσεών τους. Η μελέτη της κινητικής γίνεται με τη βοήθεια

εξισώσεων ρυθμού που βασίζονται στις αρχές των Lagmuir-Hinshelwood, των Eley-Rideal κ.α. Παρόλο που οι αρχές του Lagmuir, στις οποίες στηρίζονται οι εκφράσεις του ρυθμού και των ισόθερμων, φαίνεται να έχουν ισχυρές βάσεις, κάποιες από τις παραδοχές τους εμπεριείχαν μεγάλο σφάλμα. Μια πολύ απλή διατύπωση των εξισώσεων ρυθμού αποτελεί η σχέση πρώτης τάξης μεταξύ της συγκέντρωσης του αερίου, της συγκέντρωσης προσρόφησης και της επιφανειακής συγκέντρωσης. Έτσι λοιπόν, οι βασικές αρχές που ακολουθούνται για την ανάπτυξη των εξισώσεων ρυθμού είναι της εκρόφησης της προσρόφησης και οι πρώτης και δεύτερης τάξης του ρυθμού της επιφανειακής αντίδρασης.

2.7.5 Το φαινόμενο της κατάλυσης - Καταλυτική καύση

Σαν κατάλυση ορίζουμε την επιρροή των ρυθμών μιας χημικής αντίδρασης από ξένα προς την αντίδραση ουσίες, τους καταλύτες, οι οποίοι παραμένουν στο τέλος αναλλοίωτοι. Η χρησιμότητα του καταλύτη οφείλεται και στο ότι μειώνει και την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης χωρίς να επηρεάζεται η χημική ισορροπία. Οι καταλύτες συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης δημιουργώντας εύκολα δεσμούς με τα αντιδρώντα, που στη συνέχεια διαλύονται. Θεωρητικά αρκεί ένα μικρό πόσο καταλύτη, ώστε να επιταγχύνει (ή να επιβραδύνει) την αντίδραση και να παραχθούν σχεδόν απεριόριστες ποσότητες προϊόντων. Επειδή στην πράξη ο καταλύτης καταναλώνεται, ιδίως σε παράπλευρες αντιδράσεις, πρέπει κατά καιρούς να ανανεώνεται.

Όσον αφορά την κατάλυση, πρέπει να ειπωθεί ότι ανάλογα με τη φάση των αντιδρώντων και του καταλύτη διαχωρίζεται στην ομογενή και στην ετερογενή κατάλυση.

Ομογενής κατάλυση: Ομογενή κατάλυση έχουμε όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση. Η ομογενής κατάλυση στην αέρια φάση έχει σήμερα περιορισμένη εφαρμογή.

Εκεί που παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο είναι στις αντιδράσεις σε υγρές φάσεις. Σε υδατικά διαλύματα τα ιόντα H^+ και OH^- επιταγχύνουν παρά πολλές οργανικές αντιδράσεις.

Ετερογενής κατάλυση: Σε αντίθεση με την ομογενή κατάλυση στην ετερογενή κατάλυση καταλύτης και αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Η δράση ενός στερεού καταλύτη εξηγείται ως εξής: Τα μόρια των αντιδρώντων προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και έτσι ενεργοποιούνται, επειδή η επίδραση του καταλύτη χαλαρώνει τους δεσμούς των προσροφηθέντων μορίων. Τα ενεργοποιημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρούν και μετά την αντίδραση τα προϊόντα δεν προσροφούνται και έτσι ελευθερώνουν την επιφάνεια για να ακολουθήσουν καινούργια μόρια αντιδρώντων.

Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται έντονη προσπάθεια για την εφαρμογή της κατάλυσης σε μηχανές παραγωγής ενέργειας. Με δεδομένη την ελάττωση των ενεργειακών πηγών (και κυρίως των ορυκτών καυσίμων) γίνεται κατανοητό ότι πρέπει να βρεθούν νέοι τρόποι που θα μπορέσουν να επιλύσουν το ενεργειακό πρόβλημα. Σήμερα γίνεται έντονη προσπάθεια για την εφαρμογή της κατάλυσης σε μηχανές παραγωγής ενέργειας ή καλύτερης αξιοποίησής της. Χαρακτηριστικά θα μπορούσε να αναφερθεί ότι σύμφωνα με σενάρια της ενεργειακής οικονομίας, τα παγκόσμια αποθέματα παρουσιάζουν μια διάρκεια ζωής που ανέρχεται λ.χ. για τον άνθρακα στα 200 χρόνια, για το πετρέλαιο στα 40 και το φυσικό αέριο για 80 χρόνια.

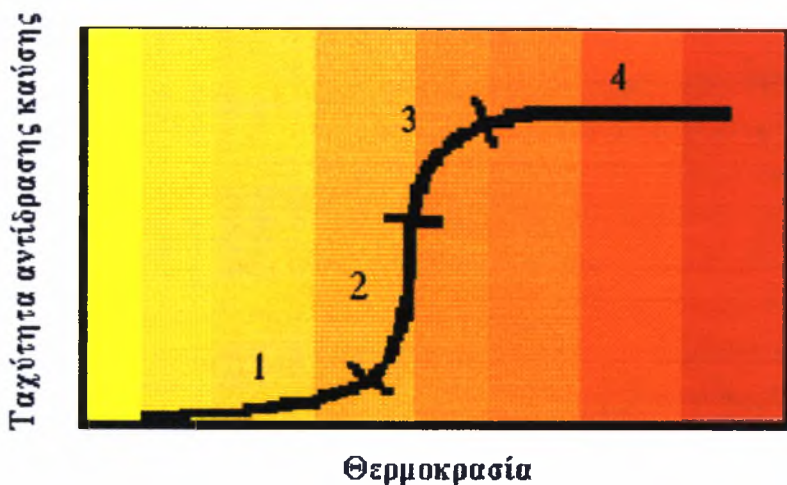
Παρόλο που το ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα μείζον θέμα και αρχίζει να απασχολεί όλο τον κόσμο, η εφαρμογή της κατάλυσης συνεχίζει να εφαρμόζεται μόνο στον τομέα της αντιρρύπανσης. Τα ορυκτά καύσιμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την ατελή τους καύση παράγουν διάφορους βλαβερούς ρύπους. Ένας από τους πιο επικίνδυνους το μονοξειδίο του άνθρακα έχει κάνει επιτακτική την ανάγκη για εύρεση νέων τρόπων πιο αποτελεσματικής καύσης. Η

εφαρμογή της κατάλυσης έρχεται να δώσει λύση στο παραπάνω πρόβλημα. Η κατάλυση επιτρέπει τον έλεγχο των χημικών διεργασιών, μειώνοντας τη θερμοκρασία έναυσης της αντίδρασης (καύση χωρίς φλόγα), επιταχύνοντας (ή επιβραδύνοντας) ταυτόχρονα εκλεκτικά τις επιθυμητές (ή ανεπιθύμητες) αντιδράσεις. Παράλληλα θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, εκτός από λόγους υγείας και ασφάλειας, η θερμότητα που χρειάζεται για να σχηματισθεί το μονοξείδιο του άνθρακα και οι άλλοι ρύποι λαμβάνεται από την ενέργεια που στην ουσία θέλουμε να εκμεταλλευτούμε. Άρα ο ρόλος της κατάλυσης είναι διπλός, δίνει δηλαδή καλύτερη απόδοση αλλά και λιγότερους ρύπους.

Ένας χαρακτηριστικός τρόπος απεικόνισης της καταλυτικής καύσης δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα στο οποίο φαίνεται καθαρά η επιρροή της θερμοκρασίας.

Από το σχήμα Π.11 διακρίνουμε τέσσερις διαφορετικές διεργασίες καύσης:

1. Στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών όπου ο ρυθμός της καταλυτικής καύσης ελέγχεται από αντιδράσεις ετερογενούς οξειδωσης που αντιστοιχούν στο κινητικά ελεγχόμενο στάδιο.
2. Στην περιοχή λίγο υψηλότερων θερμοκρασιών όπου η καταλυτική καύση επηρεάζεται τόσο από την ταχύτητα, όσο και από την αντίσταση που εμφανίζεται κατά τη μεταφορά των συστατικών μέσα στους πόρους του καταλύτη (εσωτερική διάχυση).
3. Στην περιοχή ακόμη υψηλότερων θερμοκρασιών όπου ο ρυθμός της καταλυτικής καύσης ελέγχεται πλήρως από την αντίσταση που εμφανίζεται κατά τη μεταφορά των συστατικών από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη (εξωτερική διάχυση).
4. Στην περιοχή πολύ υψηλών θερμοκρασιών όπου όλα τα συστατικά βρίσκονται στην αέρια φάση με συνέπεια οι ομογενείς αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εκεί να μην επηρεάζονται από την παρουσία του καταλύτη.



Σχήμα Π.11 Καταλυτική καύση.

Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν οφείλονται σε ορισμένες πολύ ενεργές χημικές ενώσεις, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο, το υδροκυάνιο κ.λ.π. που ενώνονται σταθερά με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη και τα αδρανοποιούν. Τα δηλητήρια αυτά πρέπει να απομακρύνονται πλήρως από τα αντιδρώντα, γιατί ακόμα και τα ίχνη τους μπορούν να καταστρέψουν τον καταλύτη.

2.7.6 Καταλύτες

Οι καταλύτες όπως έχει αναφερθεί αποτελούν την εφαρμογή της θεωρητικής έννοιας κατάλυση. Για τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των ήδη υπάρχοντων μηχανών, αλλά και για την καλύτερη αξιοποίηση των πηγών ενέργειας, έχουν μελετηθεί πολλά ειδών καταλυτών. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα οι ερευνητές είχαν στρέψει το ενδιαφέρον τους στα μέταλλα, όπως η πλατίνα, το παλλάδιο, το ρουθίνιο, το νικέλιο, ο χαλκός και ο άργυρος. Οι H&E Davy και J.Doebereiner χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά πλατίνα για την καταλυτική καύση του λιθάνθρακα. Ακόμη και σήμερα, στις περισσότερες εφαρμογές

χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες κυρίως ευγενή μέταλλα (πλατίνα, παλλάδιο και ρουθένιο στα αυτοκίνητα). Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό οφείλεται στο ότι τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε ενώσεις του θείου, που εμπεριέχονται μέσα στο καύσιμο, καθώς επίσης και μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε μικρούς όγκους εναπόθεσης καταλύτη. Το γεγονός αυτό συναντάται στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων όπου επιζητείται η γρήγορη ενεργοποίηση του καταλύτη κατά την εκκίνηση του αυτοκινήτου.

Τα τελευταία χρόνια άρχιζαν να αναπτύσσονται νέα είδη καταλυτών, όπως οξειδία μετάλλων και ιδιαίτερα μικτά οξειδία ή τα οξειδία με μορφή σπινέλιου ή δομή περοβσκίτη. Ιδιαίτερα οι περοβσκίτες, επειδή περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης, έχουν δείξει ότι είναι αρκετά αποτελεσματικοί στην καύση υδρογονανθράκων.

Η ανάπτυξη των νέων καταλυτών οφειλόταν στην απαίτηση για υψηλή θερμική σταθερότητα, μηχανική αντοχή και αντίσταση στα δηλητήρια που τυχόν υπάρχουν μέσα στο καύσιμο. Για την περαιτέρω σταθεροποίηση ή ενίσχυση των καταλυτών χρησιμοποιούνται συνήθως αργιλοπυριτικά άλατα ή οξειδία. Έτσι, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ευστάθεια στα αποτελέσματα του καταλύτη, αλλά και μεγαλύτερη διάρκεια λειτουργίας. Ιδιαίτερα σε συσκευές που λειτουργούν εκλύοντας μεγάλα ποσά θερμότητας χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά μονολιθικοί καταλύτες. Οι καταλύτες αυτοί αποτελούνται στην ουσία από ένα φορέα (π.χ. κορδιερίτη) πάνω στον οποίο τοποθετείται ο καταλύτης. Η κυριότερη αιτία για την οποία αναπτύχθηκαν τόσο πολύ οι καταλύτες αυτοί, ήταν η χρησιμοποίησή τους στα αυτοκίνητα. Ο συνδυασμός του φορέα με πλατίνα ή πλατίνα-παλλάδιο παρουσίαζε εκπληκτική ικανότητα απομάκρυνσης τοξικών ρύπων και κυρίως των άκαυστων υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, αλλά και αποφυγή μεγάλων πτώσεων πιέσεων. Υπάρχουν αρκετά είδη μορφών ενός μονολιθικού καταλύτη. Μια τέτοια διάταξη αποτελείται, όταν ο καταλύτης κατασκευάζεται από

φύλλα μετάλλου που τοποθετούνται σε επιφάνειες από υλικό mat, ενώ ένα άλλο είδος είναι, όταν έχει δομή κυψελίδας. Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των κεραμικών ενισχυτικών των μονόλιθων και η αντίσταση τους σε απότομες θερμικές μεταβολές βελτιώνονται σταθερά. Παρ'όλα αυτά, η εφαρμογή τους περιορίζεται σε ένα εύρος της τάξης των 800-1000 °C. Σημειώνεται ότι έχουν αναπτυχθεί τεχνικές επιλεγμένης κατανομής της ενεργούς καταλυτικής φάσης σε συγκεκριμένες περιοχές ή ζώνες του φορέα με στόχο την αριστοποίηση της ενεργότητας, της αντοχής άλλα και του κόστους των καταλυτών. Επίσης, πρέπει να επισημανθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει νέες προσπάθειες στην κατεύθυνση τόσο της χημικής όσο και της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της ενεργότητας των καταλυτών.

Η ειδική επίδραση των καταλυτών στην επιλογή επιθυμητών προϊόντων παίζει μεγάλο ρόλο και στις βιολογικές αντιδράσεις. Οι διάφοροι βιοκαταλύτες είναι τα ένζυμα, οι ορμόνες κ.λ.π. Οι βιοκαταλύτες συνεργάζονται ή δρουν ανταγωνιστικά, ώστε να μπορούν να ρυθμίζουν τα πολύπλοκα φαινόμενα της ζωής των οργανισμών. Στο τομέα των βιοκαταλυτών ανήκουν και οι μύκητες του εδάφους που μετατρέπουν το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο.

2.7.7 Είδη καταλυτικών συσκευών- καυστήρων

Η κατάλυση αρχίζει πλέον να εισέρχεται σε πολλές εφαρμογές, τόσο στο τομέα παραγωγής ενέργειας όσο και της αντιρύπανσης. Όπως φαίνεται με την εφαρμογή της κατάλυσης μπορούμε να επιτύχουμε και τα δύο σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Παρακάτω αναλύονται οι πιο σημαντικοί αντιδραστήρες (καυστήρες), πάνω στους οποίους σήμερα γίνεται καταλυτική καύση, καθώς επίσης και οι πιο λειτουργικές εφαρμογές τους.

α) *Αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης*: Οι αντιδραστήρες αυτοί αποτελούνται από έναν ή περισσότερους σωλήνες στους οποίους τοποθετούνται μέσα κομμάτια καταλύτη και λειτουργούν συνήθως σε κατακόρυφη θέση. Τα σωματίδια αυτά του καταλύτη μπορεί να έχουν διαφορετικά μεγέθη όπως κυλινδρικά, σφαιρικά, κόκκων κ.τ.λ. Τα σωματίδια αυτά, που έχουν σχεδόν όλα μεταξύ τους το ίδιο μέγεθος, είναι ακινητοποιημένα μέσα στον αντιδραστήρα σε σταθεροποιημένη κλίση. Σε μερικές περιπτώσεις, και ιδίως για μεταλλικούς καταλύτες, ο καταλύτης κατασκευάζεται σε σχήμα σύρματος και τοποθετείται έτσι ώστε να σχηματίζει μια λεπτού πάχους επιφάνεια. Πολλές στρώσεις στην επιφάνεια αυτή σχηματίζουν την κλίση του καταλύτη. Τέτοιοι καταλύτες χρησιμοποιούνται για εμπορικούς σκοπούς στην οξείδωση της αμμωνίας και την οξείδωση της ακεταλδεύδης σε οξικό οξύ.

Για τη λειτουργία των αντιδραστήρων σταθεροποιημένης κλίνης δεν απαιτούνται ιδιαίτεροι βοηθητικοί εξοπλισμοί, ενώ ανταποκρίνονται πολύ καλά, όταν χρησιμοποιούνται για σχετικά μικρές εφαρμογές.

β) *Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης*: Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι συνήθως κοίλες διατάξεις πολύ μεγάλης διαμέτρου. Ο καταλύτης που βρίσκεται μέσα στους αντιδραστήρες αυτούς βρίσκεται σε πολύ μικρά κομμάτια, τόσο ώστε να θεωρηθούν σαν σκόνη. Τα σωματίδια αυτά μετακινούνται κατά μήκος του δοχείου ανάλογα με τη ταχύτητα του ρευστού. Σε αντίθεση με τους αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης, στη ρευστοστερεά κλίση μπορεί να γίνει αλλαγή του καταλύτη κατά την λειτουργία της συσκευής. Ένα άλλο πολύ βασικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης είναι ότι η θερμοκρασία παραμένει σε σταθερά επίπεδα οπότε μπορεί να ελεγχθεί καλύτερα.

γ) *Αντιδραστήρες ιλύος (slurry reactors)*: Οι αντιδραστήρες ιλύος μοιάζουν αρκετά στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης στο

ότι ένα αέριο περνάει μέσα στο αντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει στερεά σωματίδια καταλύτη τα οποία περιορίζονται μέσα σε ένα υγρό. Στους αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης το υγρό αυτό είναι το ίδιο το αντιδρών αέριο. Τα πλεονεκτήματα ενός αντιδραστήρα ιλύος σε σχέση με τους αντιδραστήρες σταθεροποιημένης ροής είναι τα ίδια όπως και με τους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, λ.χ. πιο ομοιόμορφη θερμοκρασία, καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας σε εξώθερμες αντιδράσεις και χαμηλότερη αντίσταση στην ενδοσωματιδιακή διάχυση.

Τα μεγαλύτερα προβλήματα που συναντώνται στους αντιδραστήρες ιλύος είναι η δυσκολία διατήρησης του καταλύτη μέσα σε δοχεία. Επιφάνειες επικαλυμμένες με καταλύτη και άλλες συσκευές που τοποθετούνται στην έξοδο του αντιδραστήρα ή φράζουν την έξοδο ή δεν παρέχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα.

δ) *Τριφασικός αντιδραστήρας διαβρεχόμενης κλίνης*: Στους αντιδραστήρες αυτούς έχουμε ομορροή ενός ρεύματος υγρού και ενός αερίου μέσα από ένα δοχείο στο οποίο περιέχει σωματίδια καταλύτη. Τα σωματίδια αυτά είναι σχετικά μεγάλης διαμέτρου και διατάσσονται μέσα στον αντιδραστήρα σαν σταθεροποιημένη κλίνη. Έτσι, λοιπόν, στον αντιδραστήρα αυτόν λόγω του καταλύτη συναντώνται και οι τρεις φάσεις: η υγρή, η αέρια και η στερεά.

Στην επόμενη παράγραφο θα δοθούν μερικά μόνο παραδείγματα από τις κυριότερες εφαρμογές των δύο πιο βασικών τύπων καταλυτικού αντιδραστήρα, της σταθεροποιημένης και της ρευστοποιημένης κλίνης.

2.7.7.1 Παραδείγματα εφαρμογών του αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης

1. *Καταλυτικοί καυστήρες*: Σήμερα, υπάρχουν πολλά πεδία εφαρμογών της καταλυτικής καύσης σε συσκευές οι οποίες χρησιμοποιούνται καθημερινά από τον άνθρωπο. Π.χ. οι βραστήρες νερού αποτελούν την ίσως πιο

διαδεδομένη εφαρμογή καύσης. Δυστυχώς όμως κανένας δεν έχει προνοήσει για τα υπολείμματα της καύσης που μπορεί να είναι οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα κ.α. Η χρήση της καταλυτικής καύσης σε τέτοιους θερμοαντλήρες μπορεί να γίνει με τη βοήθεια καυστήρων σταθεροποιημένης κλίνης. Όσο μικρές και αν είναι οι περιεκτικότητες των βλαβερών ρύπων με τη βοήθεια της κατάλυσης μπορούμε να ελαχιστοποιήσουμε τον κίνδυνο αυτό μια και που αναφερόμαστε για συσκευές ευρείας χρησιμοποίησης από το κοινό.

2. *Καταλυτικοί αεριοστροβίλοι*: Τα τελευταία 50 χρόνια οι αεριοστροβίλοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Όμως οι αποδόσεις τους ήταν αρκετά μικρές, ενώ μεγάλο πρόβλημα είχε δημιουργηθεί και από την έκλυση πολλών ρύπων. Με την χρήση της κατάλυσης που γίνεται τα τελευταία χρόνια, έχουν επιτευχθεί καλύτερες αποδόσεις και κυρίως έχουν μειωθεί στο ελάχιστο οι εκπομπές βλαβερών, για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ουσιών. Χαρακτηριστικά θα μπορούσε να αναφερθεί ότι η χρησιμοποίηση καταλύτη σε μορφή σταθεροποιημένης κλίνης έχει υποδεκαπλασιάσει τις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ έχει υποεκατονταπλασιάσει την εκπομπή των οξειδίων του αζώτου σε σύγκριση με τα ποσοστά που παράγονταν στους συμβατικούς θαλάμους καύσης με φλόγα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μειώνεται αρκετά η θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοστροβίλου.

Η χρησιμοποίηση καταλυτικών αεριοστροβίλων θα μπορούσε να εφαρμοσθεί σε εκτεταμένη μορφή και στην Ελλάδα. Για παράδειγμα, πολλές εταιρίες που χρησιμοποιούν αεριοστροβίλους αφενός θα είχαν καλύτερες αποδόσεις στην παραγωγή ενέργειας αφετέρου θα είχαν αντιμετωπίσει καλύτερα το πρόβλημα των ρύπων π.χ. τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαίδα, η βιομηχανία Larco στην Λάρισα κ.τ.λ.

Επίσης, η εφαρμογή καταλυτικών αεριοστροβίλων θα μπορούσε να γίνει όχι μόνο σε ακίνητες μονάδες παραγωγής ενέργειας, αλλά και σε κινητές. Γίνονται διάφορες μελέτες από πολλά ερευνητικά κέντρα και εταιρίες για την εφαρμογή τους και στα αεροπλάνα. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι από αεροπλάνα υπολογίζονται στο 5% των συνολικών ρύπων που προέρχονται από τα μέσα μαζικής μεταφοράς. Δεδομένου ότι η παραγωγή οξειδίων του αζώτου γίνεται στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, η επιδείνωση των στρωμάτων του όζοντος είναι μεγαλύτερη, κάνοντας έτσι επιτακτική την ανάγκη για τοποθέτηση καταλυτικών αεριοστροβίλων σε όλα τα αεροπλάνα.

2.7.7.2 Παραδείγματα εφαρμογών αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κλίνης

Καταλυτικές γεννήτριες θερμότητας: Μια ειδική μορφή με χαρακτηριστικά αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης αποτελεί και η καταλυτική γεννήτρια θερμότητας. Στις γεννήτριες αυτές πραγματοποιείται η πλήρης καύση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (500-700°C). Τα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων αυτών έναντι στους αντιδραστήρες με σταθεροποιημένη κλίνη οφείλεται στην δυνατότητα συνδυασμού έκλυσης και αφαίρεσης θερμότητας μέσα στην ίδια την κλίνη.

Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης της καταλυτικής γεννήτριας θερμότητας είναι στη πραγματικότητα μια κοίλη διάταξη στο κατώτερο τμήμα της οποίας τοποθετείται μια ειδικά διαμορφωμένη πλάκα για καλύτερη κατανομή του αέρα.

Η παρουσία του καταλύτη μέσα σε μια καταλυτική γεννήτρια θερμότητας στοχεύει στην αύξηση της απόδοσης, στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, στην καλύτερη προστασία της συσκευής και στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας λειτουργεί σαν ένα ιδιαίτερα χρήσιμο πλεονέκτημα αφού έτσι καταπονείται λιγότερο η γεννήτρια με αποτέλεσμα τη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής της. Επίσης, συντελεί στην μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων και κυρίως των οξειδίων του αζώτου. Τα ποσοστά των οξειδίων του

αζώτου σε καταλυτική γεννήτρια θερμότητας κυμαίνονται από 5-10%, ενώ σε αντίστοιχες στις οποίες η καύση γίνεται με φλόγα το ποσοστό ανέρχεται στο 40-100%.

Σήμερα, στις περισσότερες πιλοτικές μονάδες και εμπορικές καταλυτικές γεννήτριες θερμότητας χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οξείδια, η σύσταση των οποίων αποτελείται από χρωμίτες μερικών μετάλλων μετάπτωσης καθώς και ορισμένα απλά οξείδια. Οι καταλύτες αποτελούνται συνήθως από ένα ενεργό υλικό το οποίο είναι διάσπαρτο σε σωματίδια αλουμίνας.

2.8 Γενικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών

Στο ερευνητικό κέντρο της IBM στη Ζυρίχη έγινε η ανακάλυψη ενός νέου υλικού από τους Alex., Muller και Georg J. Bednortz. Το υλικό αυτό παρουσίαζε ιδιότητες υπεραγωγού σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που είχαν μέχρι τότε επιτευχθεί (28 Kelvin). Έκτοτε, ανακαλύφθηκαν και άλλοι υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας οι οποίοι είναι δραστικοί σε θερμοκρασίες 100 K ή και σε υψηλότερες. Ο λόγος για τον οποίο τα υλικά αυτά είναι υπεραγωγοί δεν είναι ακόμη γνωστοί, αποδείχθηκε όμως ότι ανήκουν σε μια κρυσταλλογραφική οικογένεια, τους περοβσκίτες.

Οι περοβσκίτες είναι στερεά υλικά (στα οποία συνυπάρχουν μεταλλικά στοιχεία και αμέταλλα, κυρίως οξυγόνο) τα οποία έχουν μια ιδιαίτερη ατομική δομή και βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο φλοιό της γης. Τα οξείδια του περοβσκίτη έχουν συνήθως την γενική μορφή ABO_3 (όπου A είναι το μεγαλύτερο κατιόν, B το μικρότερο και A το ανιόν) και η δομή παρομοιάζει το ορυκτό $CaTiO_3$, το οποίο έδωσε το όνομα του στην ομάδα των ενώσεων αυτών. Στην αρχή τα υλικά αυτά μελετήθηκαν εξαιτίας της σπουδαιότητας που παρουσίαζαν οι φυσικές τους ιδιότητες όπως, οι

πυροηλεκτρικές, οι μαγνητικές και οι ηλεκτροοπτικές. Οι πρώτες μελέτες, όπου οι περοβσκίτες χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες έγιναν το 1952 και το 1953 από τον Pargavano, ο οποίος παρατήρησε ότι ο ρυθμός της καταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα επηρεάζεται από σιδηροηλεκτρικές μεταβολές των NaNbO_3 , KNbO_3 και LaFeO_3 . Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί σαν απόδειξη ότι υπάρχει κάποιος ηλεκτρικός μηχανισμός που υποβοηθά την αντίδραση. Μια παρόμοια μεταβολή στο ρυθμό, κατά την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, που οφειλόταν σε σιδηρομαγνητικές μεταβολές συνέβη και κατά τη χρησιμοποίηση ενός άλλου καταλύτη, του $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. Ο Galasso ανέφερε μια μελέτη του Erperly για την εφαρμογή οξειδίων $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ σαν ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Τα κατιόντα B και B' επιλέχθηκαν κατάλληλα όσον αφορά τις καταλυτικές του ιδιότητες και την αντοχή τους σε διάβρωση. Αργότερα, ο Meadowcroft πρότεινε την εφαρμογή του LaCoO_3 σαν ηλεκτρόδιο για το οξυγόνο στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Οι Libby και Pedersen με τη σειρά τους έκαναν μελέτες πάνω στην υδρογόνωση C_4 υδρογονανθράκων βασιζόμενοι πάνω σε περοβσκίτες που περιείχαν κοβάλτιο επεκτείνοντας στη συνέχεια την ερευνά αυτή και σε εμπορικές εφαρμογές, όπως καταλύτες οξειδωσης για αυτοκίνητα. Εκτός από τις παραπάνω σημαντικές ιδιότητες οι περοβσκίτες έχουν αρκετά μικρότερο κόστος από τους υπάρχοντες καταλύτες, δίνοντας ένα ακόμη κίνητρο για την περαιτέρω χρησιμοποίησή τους.

2.8.1 Δομή του περοβσκίτη

Τα υλικά που ακολουθούν την ιδανική μορφή των περοβσκιτών, περιγράφονται με τον γενικό τύπο ABX_3 . Η βασική δομική τους μονάδα είναι ένας κύβος που σχηματίζεται από τρία διαφορετικά χημικά στοιχεία (A, B και X) υπό αναλογία 1:1:3. Τα άτομα A και B είναι μεταλλικά κατιόντα και το X ανιόν αμετάλλου. Το μεγαλύτερο κατιόν βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, τα B κατιόντα

καταλαμβάνουν τις κορυφές του και τα X ανιόντα βρίσκονται στο μέσον κάθε μιας από τις 12 πλευρές του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας δομής αποτελεί ο ορυκτός περοβσκίτης. Από την προηγούμενη περιγραφή θα περίμενε κανείς ο γενικός τύπος αυτών των ενώσεων να είναι AB_8X_{12} . Το γεγονός όμως ότι ο κάθε κύβος περιβάλλεται από 6 άλλους, οδηγεί στην ύπαρξη μόνο ενός δραστικού ατόμου B και τριών δραστικών ατόμων X σε κάθε δομική μονάδα, αφού κάθε κατιόν ανήκει συγχρόνως σε 8 κύβους και κάθε ανιόν σε 4.

Πολλά χημικά στοιχεία μπορούν να συνδυαστούν για να σχηματίσουν τις εκατοντάδες γνωστών περοβσκιτών. Το βάριο, το κάλιο και οι σπάνιες γαίες είναι τα χαρακτηριστικά από τα 24 περίπου στοιχεία που μπορούν να καλύψουν την θέση A, ενώ περισσότερα από 50 στοιχεία μπορούν να καλύψουν τη θέση B. Τα ανιόντα που μπορούν να καταλάβουν τις X θέσεις εκτός από το οξυγόνο είναι: το φθόριο, το χλώριο, το βρώμιο, το θείο, το άζωτο και ο χαλκός.

Οι ιδανικοί αυτοί περοβσκίτες, όπως και τα άλλα κεραμικά, είναι ηλεκτρικοί μονωτές. Το δομικό όμως αυτό μοντέλο δεν το ακολουθούν όλοι οι περοβσκίτες. Μερικοί αποκλίνουν ελαφρά, είτε ως προς τη σύνθεση, είτε ως προς τη μορφή και τότε οι ιδιότητες τους είναι λιγότερο προβλέψιμοι.

2.8.1.1 Μικτά κατιόντα

Οι περοβσκίτες που έχουν κατά κύριο λόγο αναφερθεί ήταν της γενικής μορφής ABX_3 . Υπάρχουν όμως και περοβσκίτες που αποκλίνουν από αυτήν την ιδανική σύνθεση. Οι θέσεις A και B πληρώνονται από διαφορετικά στοιχεία, είτε από ίδια στοιχεία διαφορετικού σθένους. Στο οξείδιο του ασβεστίου ουρανίου (Ca_2CaUO_6), οι θέσεις A καταλαμβάνονται από άτομα ασβεστίου, οι B όμως θέσεις μοιράζονται ισόποσα σε άτομα ασβεστίου και άτομα- ουρανίου, με

συνέπεια ο δομικός κρύσταλλος να κλίνει λόγω του μεγαλύτερου όγκου των ιόντων ασβεστίου σε σχέση με τα ιόντα ουρανίου.

Οι αλλαγές που συμβαίνουν στις φυσικές ιδιότητες όταν αντικατασταθεί ένα κατιόν B από ένα άλλο, μπορούν να αξιοποιηθούν με σκοπό τη σύνθεση υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Θα πρέπει να αναφερθεί η χαρακτηριστική περίπτωση του οξειδίου βαρίου-μολύβδου το οποίο είναι μεταλλικός αγωγός. Αν αντικατασταθούν σταδιακά τα ιόντα βισμούθιου με ιόντα μολύβδου, δημιουργείται μια σειρά υλικών με διαφορετικές ιδιότητες. Προχωρώντας προς τον τύπο $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$ η ένωση γίνεται ημιαγωγός. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα οξείδια του βαρίου μολύβδου και βαρίου-βισμούθιου, μερικά ενδιάμεσα προϊόντα είναι υπεραγωγοί όταν ψυχθούν σε θερμοκρασία κοντά στο απόλυτο μηδέν. Οι υποκατεστημένοι με διαφορετικό B κατιόν περοβσκίτες έχουν πολλές εφαρμογές και είναι γνωστοί με την εμπορική ονομασία PZT. Χαρακτηρίζονται από την εκδήλωση ισχυρού πιεζοηλεκτρικού φαινομένου (μια μικρή συμπίεση έχει σαν αποτέλεσμα την αποθήκευση 100 Volt δυναμικού). Χρησιμοποιούνται σε βομβητές ηχείων, σε ηλεκτρικούς διακόπτες, σε μετρητές πίεσης, σε αναφλεκτήρες και στις τηλεοράσεις σαν φίλτρα για τη μείωση ανεπιθύμητων σημάτων. Μια άλλη κατηγορία, διαφορετικής δομής περοβσκιτών, αποτελούν τα υλικά με διαφορετικούς υποκατάστατες στη θέση A, όπως για παράδειγμα το πυριτικό σιδηρομαγνήσιο $(\text{MgFe})\text{SiO}_3$ το οποίο έχει δομή περοβσκίτη όταν βρίσκεται υπό πίεση μερικών εκατοντάδων χιλιάδων ατμοσφαιρών. Οι αναλογίες των ιόντων μαγνησίου και σιδήρου μπορούν να μεταβάλλονται. Το μικρό μέγεθος αυτών των ιόντων σε σχέση με τον ιόν πυριτίου αναγκάζει τα οκτάεδρα να κλίνουν. Το ενδιαφέρον αυτής της κατηγορίας περοβσκιτών εστιάζεται κυρίως στην επικρατούσα υπόθεση ότι αποτελούν τα κυριότερα ορυκτά που απαντώνται στο κατώτερο μανδύα της γης (σε βάθος από 670 μέχρι 2900 χιλιόμετρα). Έρευνες που έχουν γίνει σε πυριτικά πετρώματα του

ανώτερου φλοιού υπό υψηλή πίεση έδειξαν ότι αυτά τα ορυκτά στις συνθήκες που επικρατούν στα έγκατα της γης μετατρέπονται, συνδυάζονται με άλλα ορυκτά, σε υλικά του τύπου περοβσκιτών, όπως το πυριτικό σιδηρομαγνήσιο και το πυριτικό ασβέστιο, τα οποία εικάζεται ότι αποτελούν περισσότερο από το μισό του γήινου όγκου. Άλλες έρευνες απέδειξαν ότι, όταν το ιόν του σιδήρου στο ορυκτό έχει φορτίο +2, ο περοβσκίτης είναι μονωτής, ενώ όταν έχει σθένος +3 είναι περισσότερο αποτελεσματικός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. αν πράγματι πυριτικοί περοβσκίτες πλούσιοι σε +3 ιόντα σιδήρου υπάρχουν σε αφθονία στον κατώτερο μανδύα της γης, τότε αυτή θα αποτελεί καλύτερο αγωγό (αυτό ίσχυε μέχρι σήμερα). Εφόσον η υπόθεση αυτή είναι αληθινή, θα πρέπει να αναθεωρηθούν όλες οι σημερινές απόψεις για την αρχική θερμοκρασία της γης καθώς και για το ρυθμό ψύξης της ανά τους αιώνες, όπως επίσης και για τη μελλοντική της θερμοκρασία.

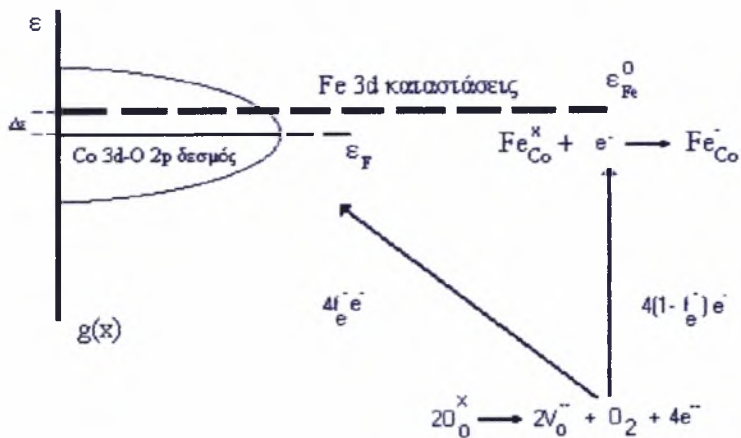
2.8.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και ατέλειες στη δομή των περοβσκιτών $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

Οι περοβσκίτες της μορφής $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$, στους οποίους το M είναι μέταλλο μετάπτωσης της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, είναι γνωστοί για την ικανότητα τους να παρέχουν συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλείται από μια σχετικά μεγάλη συγκέντρωση (δ) των κενών θέσεων στο πλέγμα του οξυγόνου, σε σχέση με μια υψηλή κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου. Ο σχηματισμός του πλέγματος των κενών θέσεων του οξυγόνου, τα οποία είναι φορτισμένα με φορτίο +2 σε σχέση με το περιβάλλον πλέγμα του οξυγόνου, εξουδετερώνεται από μια αλλαγή του μέσου σθένους των κατιόντων M. Μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό αερίων, στους καταλύτες οξειδωσης και στα ηλεκτρόδια σε ηλεκτροχημικά

καύσιμα με στερεό ηλεκτρολύτη και αισθητήρες οξυγόνου είναι πιθανές εφαρμογές για τα υλικά αυτά.

Θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις, σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών και μερικών πιέσεων οξυγόνου σε περοβσκίτες $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{4-\delta}$, έδειξαν ότι η αύξηση της μη στοιχειομετρίας με την μείωση του ποσοστού του οξυγόνου ήταν μικρότερη από τις αντίστοιχες στο $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{4-\delta}$, στις ίδιες συνθήκες. Επιπλέον, σε αντίθεση με το $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{4-\delta}$ παρατηρήθηκε μια ενδιάμεση περιοχή στην οποία το δ παρέμενε σχεδόν σταθερό σε μια τιμή καθορισμένη από την περιεκτικότητα της πρόσμιξης π.χ. $\delta \approx 1/2[\text{Sr}_{\text{La}}]$. Για τις ενώσεις $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$ και $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ η περιοχή αυτή έχει δειχθεί ότι συμπίπτει με τη μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να ερμηνευθεί η παρατηρούμενη συμπεριφορά, μια δυσανάλογη φόρτιση τύπου Mott-Hubbard πρέπει να συμβαίνει: $2\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+4} + \text{Fe}^{+2}$. Οπότε, η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων όσο και των οπών πραγματοποιείται ανά περιοχές παρέχοντας αύξηση στην προσδοκώμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η περιοχή της σταθερής μη στοιχειομετρίας προκαλείται από την αλλαγή του κυρίαρχου φορτισμένου φορέα από Fe^{+4} σε Fe^{+2} διαμέσου της αντίστοιχης μείωσης της μερικής πίεσης του οξυγόνου αλλάζοντας την αγωγιμότητα από p-type σε n-type. Από την άλλη, δεδομένα από φασματομετρικές αναλύσεις σε $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{4-\delta}$ ($\chi = 0-1$) απέδειξαν ότι οι οπές που προκαλούνται από την προσθήκη του στροντίου είναι καταστάσεις μικτού Fe 3d-O 2p χαρακτήρα και ιδιαίτερα για χαμηλές συγκεντρώσεις του στροντίου. Και στους περοβσκίτες, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ και $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, οι κενές θέσεις του οξυγόνου υποθέεται ότι κατανέμονται τυχαία ανάμεσα σε ισοδύναμες ενεργητικές θέσεις, αν και υπάρχουν ενδείξεις για σχηματισμό μικροπεριοχών με ταξινομημένες κενές θέσεις οξυγόνου σε υψηλές τιμές του δ στο περοβσκίτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{4-\delta}$.

Το σχήμα II.12 αναπαριστά τη ζώνη ενέργειας του $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ που προκύπτει από την ανάλυση πειραματικών δεδομένων.



Σχήμα Π.12 Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης ηλεκτρονιακής δομής του $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ και της κατανομής των ηλεκτρονίων που δημιουργείται από το σχηματισμό των κενών θέσεων οξυγόνου ανάμεσα στις ζώνες και στις καταστάσεις.

2.9 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Η συνεχόμενη επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τους διάφορους ρύπους και ειδικότερα από το μονοξείδιο του άνθρακα έχει οδηγήσει τις τελευταίες δεκαετίες πολλά ερευνητικά κέντρα στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την καταπολέμησή τους. Έχει βρεθεί ότι ένα μικρό ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα φτάνει για την εξαφάνιση όλων των ζωικών οργανισμών μέσα σε ελάχιστο χρονικό διάστημα. Μέχρι στιγμής δεν φαίνεται η ανθρωπότητα να κινδυνεύει ιδιαίτερα, όμως αρκετά είναι τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι άνθρωποι ιδιαίτερα αυτοί που κατοικούν στις μεγαλουπόλεις, όπου η ατμόσφαιρα είναι αρκετά επιβαρημένη. Η συνεχής έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις μονοξειδίου

του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει χρόνιες παθήσεις και σοβαρές εγκεφαλικές βλάβες. Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι δύσκολο κανείς να παραμείνει αδιάφορος, γνωρίζοντας ότι κάθε συσκευή παραγωγής ενέργειας ή έργου που χρησιμοποιεί τη διεργασία της καύσης αποτελεί και ένα κίνδυνο για την δημόσια υγεία.

Εκτός όμως από τη μεγάλη επικινδυνότητα που κρύβει το μονοξείδιο του άνθρακα υπάρχει και ενεργειακό κόστος που προκαλείται από το σχηματισμό του. Ως γνωστόν το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται κυρίως από την ατελή καύση οργανικών καυσίμων. Με τη δημιουργία όμως μονοξειδίου του άνθρακα δεσμεύεται ένα μικρό ποσό ενέργειας που κανονικά έπρεπε να διατεθεί προς εκμετάλλευση.

Λύση στο πρόβλημα αυτό έρχεται να δώσει το φαινόμενο της κατάλυσης. Με τη βοήθεια της κατάλυσης μειώνεται η θερμοκρασία πλήρους μετατροπής του καυσίμου, αλλά και η δυνατότητα αποφυγής ορισμένων ανεπιθύμητων ουσιών (π.χ. οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα κτλ). Μειώνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας μιας συσκευής σημαίνει ότι καταπονείται λιγότερο αποκτώντας ταυτόχρονα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής αλλά και μικρότερο κόστος (ενεργειακό κόστος, κόστος συντήρησης, τα υλικά της συσκευής δεν θα χρειάζεται να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, άρα θα είναι και φθηνότερα κτλ). Τέλος, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας αποτελεί το γεγονός ότι με τη βοήθεια της κατάλυσης αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας της καύσης. Έτσι, ενώ τώρα στις συμβατικές μηχανές, π.χ. στα αυτοκίνητα και τους αεριοστρόβιλους, οι αποδόσεις κυμαίνονταν στο 35-50%, με τη βοήθεια της κατάλυσης η απόδοση μπορεί να φτάσει μέχρι και 90% σε ορισμένες συσκευές, όπως στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου (Fuel cells).

Η πραγματοποίηση του φαινομένου της κατάλυσης γίνεται από διαφορά υλικά τα οποία βρίσκονται στη ρευστή ή στερεή φάση ή ακόμα μπορεί να είναι και οργανισμοί. Συνήθως σαν καταλύτες

χρησιμοποιούν μέταλλα όπως πλατίνα, παλλάδιο κτλ. Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται ένα νέο είδος καταλύτη που ανήκει στην οικογένεια των περοβσκιτών και αναπτύχθηκαν κυρίως την τελευταία δεκαετία. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται το υλικό αυτό οφείλεται στο ότι πρόκειται για έναν φθηνό καταλύτη καθώς επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υλικά της ίδιας κατηγορίας παρουσίασαν πολύ μεγάλη σταθερότητα και αντοχή πάνω σε καταλυτικά δηλητήρια όπως το μονοξειδίο του άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Εισαγωγή

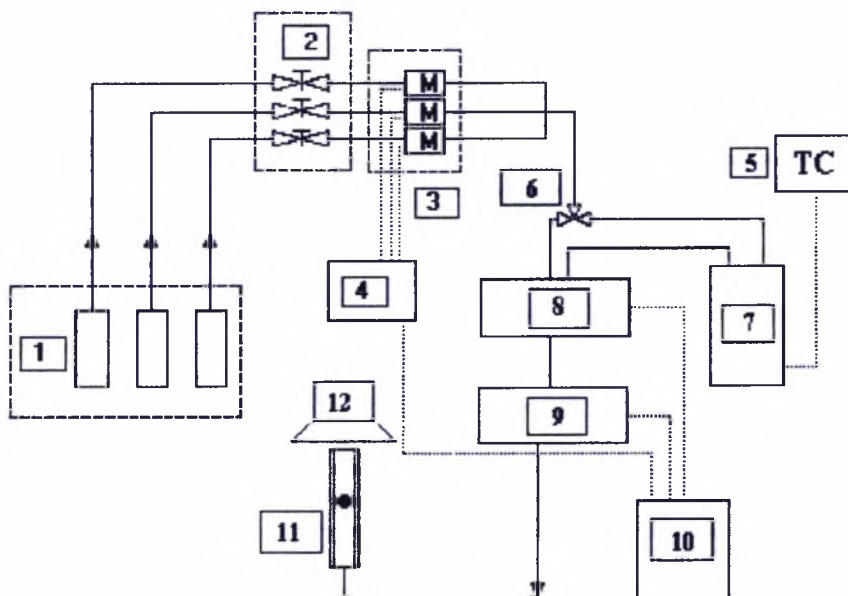
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της πειραματικής συσκευής και του αντιδραστήρα καθώς επίσης και των υπολοίπων οργάνων ανάλυσης και ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη και επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν σε μια πειραματική διάταξη, το διάγραμμα ροής της οποίας φαίνονται στο σχήμα ΙΙΙ.1. Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

- Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων αερίων.
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων.
- Ο αντιδραστήρας (καυστήρας).
- Το σύστημα αυτομάτου ελέγχου.

3.1 Σύστημα ρύθμισης ελέγχου και ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων

Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων αποτελείται από τις εξής διατάξεις:

- Αέρια αντιδρώντα συνολικού όγκου 10 m^3 το καθένα σε φιάλες υπό πίεση ($\sim 200 \text{ atm}$).
- Δίκτυο σωληνώσεων από χαλύβδινους σωλήνες διαμέτρου $1/8 \text{ ''}$.
- Κέντρο ελέγχου των αερίων (Panel).



- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Φιάλες αερίων | 9. Αέριος χρωματογράφος |
| 2. Διοδικές βαλβίδες αερίων | 10. Ηλεκτρονικός υπολογιστής |
| 3. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Mass Flow Controllers) | 11. Ροόμετρο φυσαλίδας |
| 4. Μονάδα ελέγχου ροομέτρων | 12. Απαγωγός προς το περιβάλλον |
| 5. T.C. Σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας | (—) Σωληνώσεις |
| 6. Τριοδική βαλβίδα αερίων | (---) Ηλεκτρικές συνδέσεις |
| 7. Αντιδραστήρας μέσα σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο | |
| 8. Υπέρυθρος αναλυτής αερίων | |

Σχήμα III.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.

- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Mass Flow Controllers).
- Μετασχηματιστή τάσης με μεταβλητή αντίσταση.
- Θερμορρυθμιστή για τη ρύθμιση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας.

- Θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.
- Διοδικές και τριοδικές βαλβίδες για τη σωστή διανομή των αερίων.
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο.
- Ροόμετρο φυμαλίδας στην έξοδο των αερίων.

Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων αερίων αποτελείται από:

- Αναλυτή αερίων (CO_2 , CO).
- Αέριο χρωματογράφο.

Τα αέρια βρίσκονται σε μεταλλικές φιάλες σε πίεση 200 bar. Με τη βοήθεια μανοεκτονωτών είναι δυνατό να επιτευχθεί η εκάστοτε επιθυμητή πίεση εξόδου, η οποία για τις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις είναι 1 atm.

Τα αντιδρώντα αέρια που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα διέρχονται διαμέσου ενός δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel), εξωτερικής διαμέτρου 1/8 inches, από τις φιάλες σε ένα κέντρο ελέγχου αποτελούμενο από διοδικές βαλβίδες (on-off). Στη συνέχεια το κάθε αέριο διέρχεται από ψηφιακό ροόμετρο μάζας (Mass Flow Controller) με το οποίο γίνεται και η ηλεκτρονική ρύθμιση και ο έλεγχος της εκάστοτε απαιτούμενης ροής. Μετά τη ρύθμισή τους, τα αντιδρώντα αέρια αναμιγνύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διοχετεύονται στον αντιδραστήρα. Τα αέρια (αντιδρώντα και προϊόντα) τα οποία εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, αναλύονται με τη βοήθεια αναλυτή οίκου Hartmann and Braun (Advance Optima) και αερίου χρωματογράφου Shimadzu (GC - 14B). Για την ακριβή μέτρηση της παροχής των αντιδρώντων αερίων παρακάμπτεται ο αντιδραστήρας μέσω δύο τριοδικών βαλβίδων. Τα αντιδρώντα αέρια, αφού προηγουμένως έχουν περάσει από τα όργανα ανάλυσης, οδηγούνται σε ένα απλό ροόμετρο φυμαλίδας το οποίο είναι συνδεδεμένο στην έξοδο των αερίων από το σύστημα προς τον απαγωγό. Μέσα στον απαγωγό εκτός από το ροόμετρο φυμαλίδας βρίσκεται και ο φούρνος. Οι δύο αυτές διατάξεις

τοποθετούνται στον απαγωγό για λόγους καθαρά ασφαλείας. Επίσης για λόγους ασφαλείας, με χρήση σαπουνοδιαλύματος γίνεται ο έλεγχος για τυχόν διαρροές αερίων στο όλο σύστημα. Το ροόμετρο φυσαλίδας είναι σε σχήμα σωλήνα σε υποδιαίρέσεις των 5 ml/sec. Έτσι, για παράδειγμα, με τη μέτρηση του χρόνου t που απαιτείται για να διανύσει το αέριο 5 ml όγκου του σωλήνα του ροόμετρου, υπολογίζεται η πραγματική παροχή της φιάλης, από την ακόλουθη σχέση:

$$f = (5\text{ml} \cdot 60\text{sec})/t \quad \text{εξισ. (3-1)}$$

Για την παρασκευή του μίγματος εφαρμόζεται ο νόμος του Dalton και συγκεκριμένα η ακόλουθη σχέση:

$$P_i = y_i P_{\text{ολ}} \quad \text{εξισ. (3-2)}$$

Με P_i παριστάνεται η μερική πίεση του αερίου, με y_i το γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου i στο μίγμα και με $P_{\text{ολ}}$ η ολική πίεση που ισούται με 1 atm.

Η μερική πίεση του αερίου i δίνεται από τη σχέση:

$$P_i = ((c \cdot f)/F) P_{\text{ολ}} \quad \text{εξισ. (3-3)}$$

Με c παριστάνεται το ποσοστό του αερίου i στη φιάλη, με f η παροχή της φιάλης και με F η συνολική παροχή.

Επομένως από την παραπάνω σχέση, έχοντας σαν δεδομένα τη συνολική παροχή, το ποσοστό του αερίου στη φιάλη και συγκεκριμένο (επιλογής) γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου, υπολογίζεται η παροχή του αερίου από την κάθε φιάλη.

Στη συνέχεια έχοντας μετρήσει την ακριβή παροχή του κάθε συστατικού του μίγματος, το μίγμα διαβιβάζεται διαμέσου των δύο τριοδικών βαλβίδων στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι τοποθετημένος μέσα στο φούρνο. Τα χαρακτηριστικά του φούρνου είναι: η διαφορά δυναμικού $V=220$ Volt και η ισχύς $W=1300$ Watt. Για να επιτευχθούν οι

επιθυμητές θερμοκρασίες, ο φούρνος τροφοδοτείται από μετασχηματιστή τάσης (Variac) του οποίου τα χαρακτηριστικά είναι $V = 0-250 \text{ Volt}$ και ένταση ρεύματος $I = 0-25 \text{ Amp}$. Η ρύθμιση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με θερμορυθμιστή (Digitec) στον οποίο είναι συνδεδεμένο ένα θερμοστοιχείο τύπου K. Το θερμοστοιχείο είναι τοποθετημένο μέσα στον αντιδραστήρα από την είσοδο του μίγματος και μετράει τη θερμοκρασία ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

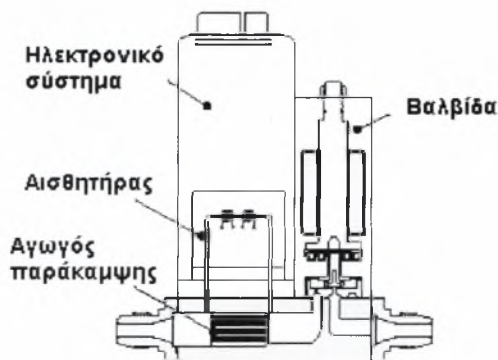
Σημειώνεται ότι ο θερμορυθμιστής είναι μία ηλεκτρονική συσκευή με την οποία, αφού πρώτα επιλεγεί η θερμοκρασία, διατηρείται σταθερή στα επιθυμητά επίπεδα.

3.1.1 Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροομέτρου μάζας

Τα ψηφιακά ροόμετρα μάζας παρέχουν μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις ροής των αερίων. Τα κύρια μέρη ενός ροομέτρου μάζας είναι ο μετρητής της ροής της μάζας και ο αναλογικός ρυθμιστής. Στο σχήμα III.2 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση ενός ψηφιακού ροομέτρου μάζας.

Ο μετρητής της ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτηρίου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδο του. Το άλλο κύριο μέρος του ροομέτρου, ο αναλογικός ρυθμιστής, αποτελείται από μία ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και από το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα στην επιθυμητή θέση, στην οποία επιτυγχάνεται η ροή που θέλει ο χρήστης.





Σχήμα III.2 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.

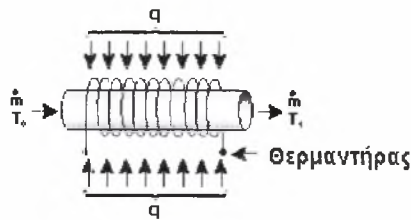
Για τη μέτρηση της ροής μάζας, χρησιμοποιείται η ειδική θερμοχωρητικότητα (c_p), η οποία είναι γνωστή για τα περισσότερα αέρια. Θεωρώντας τη θερμοχωρητικότητα σταθερή, για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής ισχύει:

$$q = \dot{m} c_p \Delta T \quad \text{εξισ. (3-4)}$$

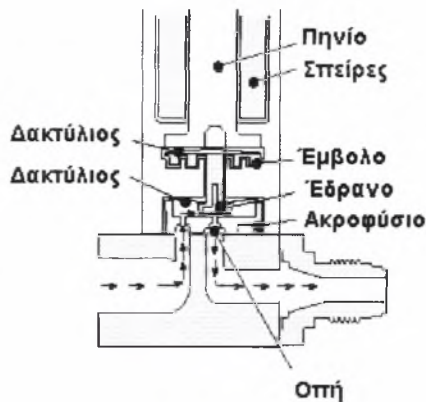
Με q συμβολίζεται η μεταφορά θερμότητας προς το αέριο που ρέει, με \dot{m} η ροή μάζας του αερίου, με c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα του αερίου και με ΔT η διαφορά θερμοκρασίας του αερίου, όπως αυτό ρέει μέσα στον αγωγό. Στο σχήμα III.3 απεικονίζεται η ροή του αερίου μέσα από το θερμικό σωλήνα.

Η θερμοκρασιακή διαφορά υπολογίζεται από το θερμικό αισθητήρα, ο οποίος λειτουργεί βάση της γέφυρας Wheatstone. Μετρώντας τη μεταφορά θερμότητας και με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητα, υπολογίζεται η ροή μάζας του αερίου.

Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον αναλογικό ρυθμιστή (βαλβίδα) ηλεκτρομαγνητικά μέσω ενός πηνίου, που στο εσωτερικό του είναι τοποθετημένο ένα έμβολο. Όταν το έμβολο ανυψώνεται, σηκώνεται το ακροφύσιο και η ροή διέρχεται μέσα από την οπή.



Σχήμα III.3 Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T_1 .



Σχήμα III.4. Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή.

3.1.2 Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου

Ένα θερμοστοιχείο αποτελείται από δύο διαφορετικούς αγωγούς. Η επιλογή του υλικού των αγωγών καθορίζει τη φύση του θερμοστοιχείου. Το κάθε θερμοστοιχείο παρουσιάζει χαρακτηριστικά λειτουργίας, τα οποία ανταποκρίνονται στη σωστή μέτρηση, μόνο σε μία συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών. Η επιλογή του υλικού και κατά συνέπεια του θερμοζεύγους βασίζεται στα παρακάτω κριτήρια:

- Στην περιοχή των θερμοκρασιών που πρόκειται να μετρηθεί.
- Στην ευαισθησία του ή αλλιώς στη θερμοηλεκτρική του ικανότητα.
- Στη συμπεριφορά που παρουσιάζει στις υψηλές θερμοκρασίες (όπως σταθερότητα στη μέτρηση και αντίσταση στην οξείδωση).

Οι συνηθέστεροι τύποι θερμοζευγών, όπως καθορίστηκαν από διεθνείς κανονισμούς (αρχικά υπήρχε ο κανονισμός NFE 18-001 της 31/12/58, ο οποίος συμπληρώθηκε από τον κανονισμό NFC 42-321 της 31/11/78), καθώς επίσης και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους φαίνονται στον πίνακα III.1.

<i>Φύση του θερμοστοιχείου</i>	<i>Χαρακτηριστικά</i>
Τύπος S Pt 10% Rh / Pt	$\pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,4\text{ }\%$ από 600 έως $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος J Fe / Cu – Ni	$\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\text{ }\%$ από 400 έως $800\text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος T Cu / Cu – Ni	$\pm 2\text{ }\%$ από -100 έως $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ από -40 έως $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\text{ }\%$ από $+100$ έως $+350\text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος K Ni - Cr / Ni - Al	$\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\text{ }\%$ από 400 έως $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

Πίνακας III.1 Χαρακτηριστικά κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δύο σημείων σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών, που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση το θερμοστοιχείο είναι ένας μεταλλάκτης που μετατρέπει τη διαφορά θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού (μετατρέπει μέγεθος της φυσικής περιοχής στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων P/A - μετατροπή).

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το αναπτυσσόμενο δυναμικό και τη διαφορά της θερμοκρασίας (ΔT) είναι:

$$V = A (\Delta T) + B (\Delta T)^2 + C (\Delta T)^3 \quad \text{εξίσ. (3-5)}$$

Όπου οι συντελεστές A, B και C εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου. Στον πίνακα III.2 γίνεται κατάταξη των θερμοστοιχείων

ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και με τον τομέα χρήσης τους.

Κατά τη σύνδεση των θερμοστοιχείων με άλλα τμήματα ενός οργάνου (ενισχυτές, διαμορφωτές σημάτων κλπ) πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα θερμοστοιχεία είναι μεταλλάκτες σχετικά χαμηλού δυναμικού εξόδου και μικρής αντίστασης εξόδου. Η έξοδος ενός θερμοστοιχείου μπορεί να μετρηθεί είτε σαν ένταση ρεύματος, είτε σαν δυναμικό.

Φύση του θερμοστοιχείου	Θερμοηλεκτρική ικανότητα	Τομέας χρήσης
Pt 10% Rh / Pt (Τύπος S)	8,5 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 11 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$	- 50 έως 1700 $^{\circ}\text{C}$
Fe / Cu – Ni (Τύπος J)	55 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 61 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$	-200 έως 1100 $^{\circ}\text{C}$
Cu / Cu – Ni (Τύπος T)	51 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 350 $^{\circ}\text{C}$ 18 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 90 K 5,7 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 20 K	- 250 έως 350 $^{\circ}\text{C}$
Ni – Cr / Ni – Al (Τύπος K)	41 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 41 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$ 19 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 90 K 4 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 20 K	- 260 έως 1250 $^{\circ}\text{C}$

Πίνακας III.2 Κατάταξη των θερμοστοιχείων ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και τον τομέα χρήσης τους.

3.1.3 Συσκευές ανάλυσης

Για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες αναλυτικές συσκευές:

- Αέριος χρωματογράφος Shimadzu (GC - 14B).
- Αναλυτής αερίων Hartmann and Braun (Advance Optima).

Οι δύο αυτές συσκευές βρίσκονται σε σειρά συνδεδεμένες στην πειραματική διάταξη, πρώτα ο αναλυτής και μετά ο χρωματογράφος. Η βασική διαφορά τους έχει να κάνει με τον τρόπο ανάλυσης των αερίων (αντιδρώντων ή προϊόντων). Συγκεκριμένα στον αναλυτή αερίων γίνεται συνεχής καταγραφή της διεργασίας καύσης, δηλαδή

των προϊόντων που παράγονται και των αντιδρώντων που καταναλώνονται. Αντίθετα, στον αέριο χρωματογράφο γίνεται ανάλυση ενός δείγματος του αερίου μίγματος σε κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

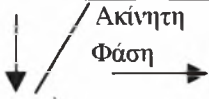
α) Αέριος χρωματογράφος

Ο συγκεκριμένος αέριος-χρωματογράφος (SHIMADZU GC-14B) λειτουργεί σύμφωνα με τις βασικές αρχές της χρωματογραφίας, η οποία ως γνωστόν είναι μία φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων. Μία από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό της στήλης) και η άλλη κινητή (φέρων αέριο και το προς ανάλυση δείγμα) κατά μήκος της ακίνητης φάσης. Η χρωματογραφία σαν αναλυτική τεχνική διαχωρισμού, ταυτοποίησης και προσδιορισμού (ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης) ουσιών μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλες τις ουσίες που μπορούν να διαλυθούν ή να εξαερωθούν χωρίς αλλαγή της χημικής τους σύστασης.

Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται πάνω στην σχετική κίνηση των παραπάνω δύο φάσεων. Ο γενικός μηχανισμός του διαχωρισμού των ουσιών με τη χρωματογραφία είναι ο εξής: Οι διάφορες ουσίες, που είναι διαλυμένες στην κινητή φάση, εξαναγκάζονται σε κίνηση κατά μήκος της ακίνητης φάσεως και προσροφώνται σε αυτή με μια ταχύτητα ανάλογη της φυσικής ρόφησης του κάθε αερίου. Επειδή η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και η ακίνητη στερεά ή υγρή, υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες χρωματογραφικών τεχνικών. Στον πίνακα III.3 διακρίνονται οι διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας ανάλογα με τη φύση της κινητής και της ακίνητης φάσης.

Η χρωματογραφική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση των μετρήσεων είναι η αέριος χρωματογραφία. Κατά τη μέθοδο αυτή η κινητή φάση είναι πάντα αέρια (μίγμα του φέροντος αερίου και των συστατικών του δείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί). Την ακίνητη φάση αποτελεί είναι μία στερεά στήλη,

η οποία έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες. Η χρωματογραφική αυτή τεχνική ονομάζεται αέριος - στερεά χρωματογραφία (GSC). Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητές τους πάνω στη στερεά και ακίνητη φάση.

<div> <div>Κινητή Φάση</div> <div>  </div> <div>Ακίνητη Φάση</div> </div>	Στερεά (Χρωματογραφία προσρόφησης)	Υγρά (Χρωματογραφία κατανομής)
Αέρια (αέριος χρωματογραφία)	Χρωματογραφία Αερίου - στερεού (GSC)	Χρωματογραφία Αερίου – υγρού (GLC)
Υγρή	Χρωματογραφία Υγρού - στερεού (LSC)	Χρωματογραφία Υγρού – υγρού (LLC)

Πίνακας III.3 Διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας.

Η αέρια χρωματογραφία μετά τις τελευταίες τεχνικές βελτιώσεις της μεθόδου αποτελεί μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους αναλυτικών διαχωρισμών μίγματος ουσιών μετρίων (και όχι μόνο) τιμών μοριακού βάρους. Η αξία της μεθόδου για ποιοτικές αναλύσεις ουσιών που έχουν παραπλήσιες χημικές και φυσικές ιδιότητες είναι πολύ μεγάλη. Εκτός όμως από ποιοτικούς προσδιορισμούς η μέθοδος αυτή είναι πολύ σημαντική και για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Τα βασικά τμήματα του αέριο-χρωματογράφου είναι:

- Φιάλη φέροντος αερίου (He), το αέριο βρίσκεται στη φιάλη υπό πίεση 200 atm και μέσω της βαλβίδας στραγγαλισμού εξέρχεται σε πίεση 4,5 atm.
- Χρωματογραφικές στήλες
- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
- Θερμοστάτες των στηλών και του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας

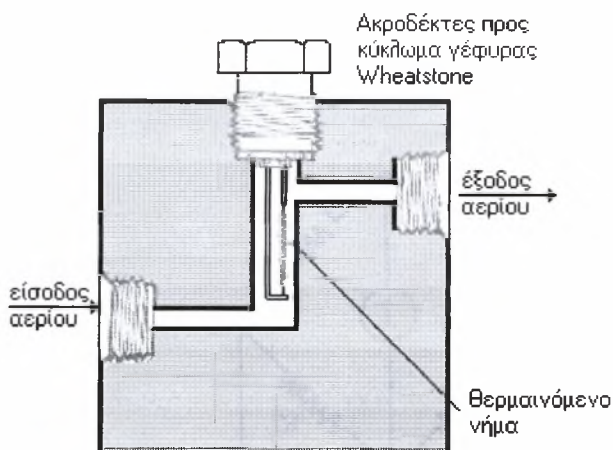
Μία βασική διάταξη για την ολοκλήρωση μιας χρωματογραφίας είναι ο ανιχνευτής της χρωματογραφίας. Ο ανιχνευτής μετρά την

ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στον φορέα κατά την έξοδό του από τη χρωματογραφική στήλη. Υπάρχουν πολλά είδη ανιχνευτών χρωματογραφίας. Η ταξινόμησή τους γίνεται βάση των διαφόρων χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η ευαισθησία, η εξειδίκευση, η ταχύτητα αποκρίσεως κ.λ.π.

Οποιαδήποτε φυσική ιδιότητα που εμφανίζεται με διαφορετική τιμή στα διάφορα αέρια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία του ανιχνευτή ενός χρωματογράφου. Οι σπουδαιότερες από αυτές τις ιδιότητες είναι η θερμική αγωγιμότητα, το έργο ιονισμού και η ταχύτητα του ήχου. Έτσι, ανάλογα με την ιδιότητα που εκμεταλλεύεται ο ανιχνευτής, για την πραγματοποίηση μιας ανάλυσης, έχουμε:

- Ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector TCD)
- Ανιχνευτή ιονισμού:
 - α) Ανιχνευτή ιονισμού με φλόγα (Flame Ionisation Detector FID)
 - β) Ανιχνευτή ιονισμού με ακτινοβολία β
- Ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector ECD)
- Ανιχνευτή υπερήχων

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων ήταν εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD - Thermal Conductivity Detector). Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελείται από ένα συμπαγές κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα, μέσα στην οποία υπάρχει ένα μεταλλικό νήμα, το οποίο θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι επίσης σταθερός. Η θερμότητα μεταφέρεται προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων. Στο σχήμα III.5 φαίνεται ο τρόπος που είναι μηχανικά κατασκευασμένος ένας τέτοιος ανιχνευτής.



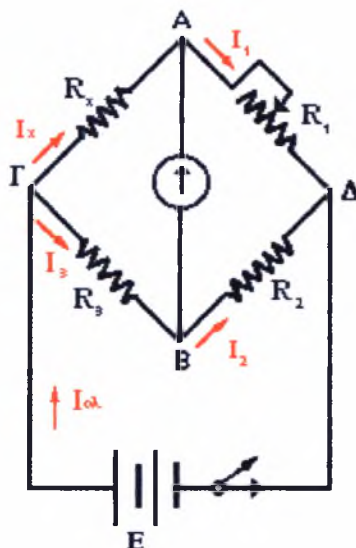
Σχήμα III.5 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει. Το θερμαινόμενο νήμα χάνει θερμότητα από τα εξής φαινόμενα:

- Θερμική αγωγιμότητα του αερίου
- Ελεύθερη και εξαναγκασμένη συναγωγή του αερίου
- Ακτινοβολία θερμότητας
- Αγωγιμότητα μέσω των μεταλλικών επαφών

Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο (He) περνά από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να παραμένει σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική αντίστασή του. Αυτή η μεταβολή της αντιστάσεως μπορεί να μετρηθεί με κύκλωμα γέφυρας Wheatstone.

Το κύκλωμα γέφυρας Wheatstone είναι διάταξη με την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή μιας αντίστασης με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η αρχή λειτουργίας της φαίνεται στο σχήμα III.6.



Σχήμα III.6 Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheatstone.

Με τη γέφυρα Wheatstone μπορούμε να υπολογίσουμε μια άγνωστη αντίσταση R_x με τη βοήθεια των γνωστών αντιστάσεων R_1 , R_2 και R_3 . Οι R_2 και R_3 έχουν σταθερή τιμή, ενώ η R_1 μεταβάλλεται αλλά μπορούμε να γνωρίζουμε την τιμή της (π.χ. αν είναι κιβώτιο αντιστάσεων). Όταν κλείσουμε το διακόπτη Δ , η πηγή παρέχει στο κύκλωμα ρεύμα $I_{ολ}$ το οποίο φθάνοντας στον κόμβο Γ διακλαδίζεται στα ρεύματα I_x και I_3 . Όταν μεταξύ των σημείων A και B υπάρχει διαφορά δυναμικού, το γαλβανόμετρο διαρρέεται από ρεύμα. Αν μεταβάλλουμε την αντίσταση R_1 , είναι δυνατό να μηδενιστεί η ένδειξη του γαλβανομέτρου. Τότε λέγεται ότι η γέφυρα ισορροπεί. Εφαρμόζοντας τον πρώτο κανόνα του Kirchhoff στους κόμβους A και B , παίρνουμε:

$$I_x = I_1$$

$$I_3 = I_2$$

Επίσης με εφαρμογή του δεύτερου κανόνα του Kirchhoff στους βρόχους ΑΓΒΑ και ΑΒΔΑ προκύπτει:

$$I_x R_x - R_3 I_3 = 0 \Rightarrow I_3 / I_x = R_x / R_3$$

$$-I_2 R_2 + I_1 R_1 = 0 \Rightarrow I_2 / I_1 = R_1 / R_2$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

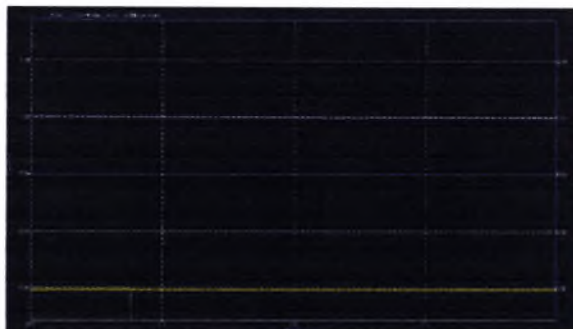
$$R_x / R_3 = R_1 / R_2 \Rightarrow R_x = R_1 * (R_3 / R_2) \quad \text{εξισ. (3-6)}$$

Με τη διάταξη της γέφυρας Wheatstone προσδιορίζεται η τιμή μιας άγνωστης αντίστασης R_x , με μεγάλη ακρίβεια, διότι το μοναδικό σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις οφείλεται στον προσδιορισμό της θέσης ισορροπίας από τις ενδείξεις του γαλβανομέτρου. Όταν από τον TCD διέρχεται μόνο το φέρον αέριο, η ανάλυση που εμφανίζεται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή (ο οποίος με τη βοήθεια καρτών επεξεργάζεται τις μετρήσεις) έχει την μορφή (α) του σχήματος III.7. Σε αντίθετη περίπτωση, η ανάλυση έχει τη μορφή (β).

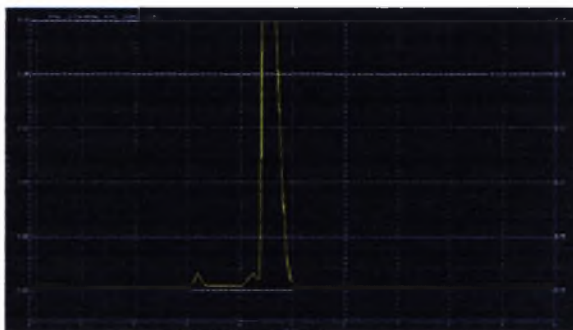
Από την χρωματογραφική ανάλυση (α) παρατηρούμε πως η διάταξη βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, όταν διαρρέεται ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) από το φέρον αέριο. Κάθε φορά που εκτός από το φέρον αέριο υπάρχει και κάποιο άλλο αέριο του δείγματος, διαταράσσεται αυτή η ισορροπία. Η διαταραχή αυτή, όπως φαίνεται και στο χρωματογράφημα (β), απεικονίζεται με τη μορφή κορυφών. Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί και σε ένα από τα αέρια του προς ανάλυση δείγματος.

Για την εκτέλεση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν επίσης δύο χρωματογραφικές στήλες, η Molecular Sieve και η Poropak Q. Οι χρωματογραφικές αυτές στήλες είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, έχουν διάμετρο 1/8 inches και μορφή σπείρας. Πρώτη στήλη στην διάταξη είναι η Poropak Q και δεύτερη η Molecular Sieve.

α)



β)



Σχήμα III.7 Χρωματογραφικές αναλύσεις (α) και (β).

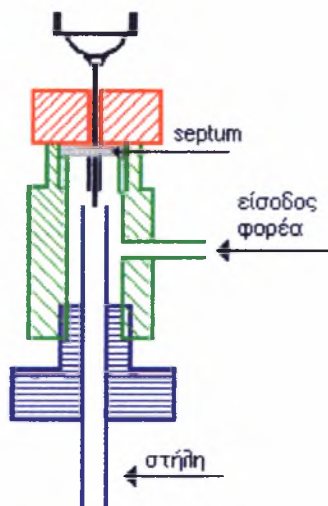
Περιγραφή της ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο

Το φέρον αέριο (He) διαβιβάζεται στο χώρο του αέριου χρωματογράφου μέσω δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι διαμέτρου 1/8 inches. Συγκεκριμένα, το φέρον αέριο διαβιβάζεται αρχικά στην πρώτη χρωματογραφική στήλη. Μετά από τις χρωματογραφικές στήλες, το φέρον αέριο περνά μέσα από τον ανιχνευτή και αποβάλλεται στον ελεύθερο χώρο. Στη συνέχεια, αφού έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στις στήλες και στον ανιχνευτή, γίνεται η εισαγωγή του δείγματος με αυτόματο ψεκασμό. Το σύστημα ψεκασμού, ο ανιχνευτής αλλά και οι στήλες βρίσκονται σε θερμοστατημένο χώρο. Η θερμοκρασία πρέπει να έχει τέτοια τιμή, ώστε όλα τα συστατικά του δείγματος μετά την εισαγωγή τους στον

αεριοχρωματογράφο να εξερωθούν ταυτόχρονα. Οι θερμοκρασίες στην κάθε διάταξη είναι οι ακόλουθες. Στις στήλες η θερμοκρασία είναι 30°C, στο σύστημα ψεκασμού είναι 100°C και στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι 150°C.

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος καθορίζει και το μέγεθος του δείγματος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση. Η διακριτική ικανότητα ελαττώνεται γενικά με την αύξηση της ποσότητας του δείγματος.

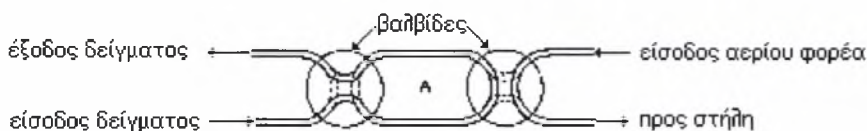
Η εισαγωγή αερίων δειγμάτων γίνεται συνήθως με υποδερμικές σύριγγες κατ' ευθείαν στην κορυφή μιας στήλης όπως φαίνεται στο σχήμα III.8.



Σχήμα III.8 Τμήμα αμέσου ενέσεως του δείγματος με σύριγγα.

Η ακρίβεια της τεχνικής αυτής είναι μικρή και χρησιμοποιείται για ποιοτικές εργασίες ή επιθυμείται η εύρεση των λόγων των συγκεντρώσεων διαφόρων συστατικών στο δείγμα. Για το λόγο αυτό, ο αεριοχρωματογράφος SHIMADZU GC-14B διαθέτει αυτοματοποιημένο σύστημα ψεκασμού του αερίου δείγματος. Για το σωστό χειρισμό του αερίου δείγματος (κυκλοφορία του δείγματος μέσα στις στήλες) υπάρχουν κατάλληλες βαλβίδες, οι οποίες ονομάζονται βαλβίδες

παράκαμψης (by-pass valves). Στο σχήμα III.9 διακρίνεται η αρχή λειτουργίας τους.



Σχήμα III.9 Αρχή λειτουργίας βαλβίδας παράκαμψης..

Όταν οι βαλβίδες παράκαμψης βρίσκονται στη θέση που φαίνεται στο σχήμα, το φέρον αέριο (He) και το δείγμα ακολουθούν την ακόλουθη πορεία: Εισέρχεται το He στη χρωματογραφική στήλη από τη μία πλευρά, ενώ το δείγμα εισέρχεται από την άλλη και μπαίνει στο βρόχο A. Στη συνέχεια με στροφή των βαλβίδων κατά 90° εισέρχεται και το φέρον αέριο στο βρόχο A, ενώ παράλληλα κλείνει η βαλβίδα που ρυθμίζει την είσοδο του δείγματος. Το φέρον αέριο καθώς κινείται μέσα στο βρόχο A παρασύρει το δείγμα των αερίων και το οδηγεί προς την πρώτη στήλη η οποία είναι πληρωμένη με Poropak Q. Οι βαλβίδες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για πολύ μικρά δείγματα (1 ml), όσο και για πολύ μεγάλα (25 ml). Στη συνέχεια το αέριο δείγμα οδηγείται στη δεύτερη χρωματογραφική στήλη η οποία είναι πληρωμένη με Molecular Sieve (μοριακά κόσκινα) και από εκεί το δείγμα παρασυρόμενο από το He πηγαίνει στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

Τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στηλών αεριοχρωματογράφων είναι το αλουμίνιο, ο χαλκός, το γυαλί και ο ανοξείδωτος χάλυβας. Οι στήλες έχουν συνήθως σχήμα σωλήνα τύπου U ή σωλήνα τυλιγμένου σε σπείρα. Εάν οι στήλες δεν έχουν στερεά στατική φάση στο εσωτερικό τους, αλλά μόνο ένα λεπτό φιλμ της υγρής φάσης που συγκρατείται στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα, ονομάζονται στήλες τριχοειδών σωλήνων. Σε διαφορετική περίπτωση ονομάζονται πακεταρισμένες στήλες. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μετρήσεις, όπως προαναφέρθηκε, είναι πακεταρισμένες

στήλης τύπου σπείρας κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και το προς ανάλυση μίγμα έχει όγκο 1 ml. Η χωρητικότητα της στήλης αυξάνει με το τετράγωνο της διαμέτρου, ενώ η διαχωριστική ικανότητά της είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου.

β) Αρχή λειτουργίας του αναλυτή αερίων

Εκτός από την ανάλυση δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο υπήρχε και συνεχής ανάλυση των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης με τη βοήθεια του αναλυτή αερίων. Ο αναλυτής είχε τη δυνατότητα αναγνώρισης του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Η βαθμονόμηση του έγινε για 0 έως 20 % περιεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα στο μίγμα και 0 έως 20% διοξείδιο του άνθρακα. Η αρχή λειτουργίας ενός αναλυτή αναλύεται συνοπτικά παρακάτω.

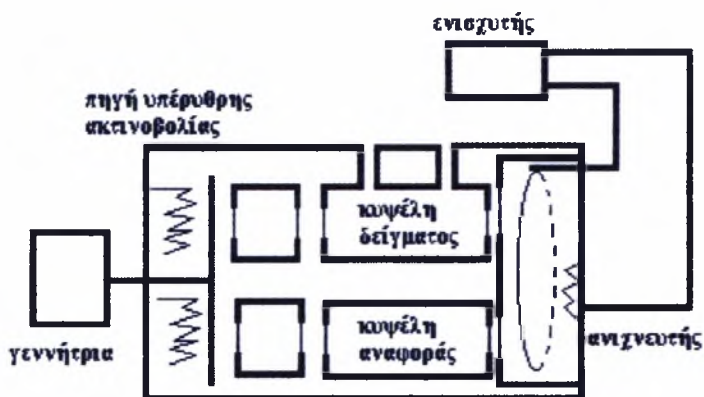
Όλα τα αέρια απορροφούν ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφημένη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, τα αέρια χρωματίζονται (για παράδειγμα το βρώμιο). Τα μήκη κύματος στα οποία ένα αέριο απορροφάται (δηλαδή το φάσμα απορρόφησης τους) είναι χαρακτηριστικά για το κάθε αέριο. Για τα περισσότερα αέρια το πόσο της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου, ακόμη και παρουσία άλλων αερίων. Μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, και αέρια των οποίων τα μόρια περιέχουν μόνο ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το οξυγόνο και υδρογόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στο υπέρυθρο. Επομένως, οι αναλυτές που λειτουργούν με υπέρυθη ακτινοβολία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μέτρηση τέτοιων αερίων. Στο σχήμα III.10 απεικονίζεται ο αναλυτής υπέρυθρης ακτινοβολία.

Για τη λήψη, καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις στον αναλυτή Hartmann&Braun, χρησιμοποιήθηκε κάρτα συλλογής δεδομένων και συγκεκριμένα η PCL-711B PC-Multi lab Card. Αρχικά τοποθετήθηκε κατάλληλα ο ρυθμιστής (jumper) για να

οριστεί η εσωτερική συχνότητα του ρολογιού της PCL-711B σε 1 Hz, σύμφωνα με την οποία ορίστηκε η συχνότητα δειγματοληψίας.

Η τάση εξόδου του αναλυτή κυμαίνεται από 0 έως 5 Volt. Με το ρυθμιστή τίθεται η κλίμακα εσωτερικής τάσης από 0 μέχρι 10 Volt.

Έχοντας εγκαταστήσει την κάρτα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, πρέπει να τροποποιηθεί το πρόγραμμα Genie (Advantech), που συνοδεύει την κάρτα, για την μετατροπή του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό.



Σχήμα III.10 Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

3.2. Αντιδραστήρες

3.2.1 Ταξινόμηση των χημικών αντιδραστήρων

Οι χημικοί αντιδραστήρες απαντώνται σε μια ευρεία περιοχή μορφών και σχημάτων. Έχει αποδειχθεί ότι δεν υπάρχει καμία σχέση μεταξύ του τύπου της αντίδρασης (οξείδωση ή αναγωγή) ή της πολυπλοκότητας της αντίδρασης (παράλληλες και αλυσιδωτές αντιδράσεις) καθώς επίσης και στο σχήμα και στις συνθήκες λειτουργίας των συσκευών. Η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να μην αποτελεί σημαντικό παράγοντα, εκτός από το γεγονός ότι σε μερικές περιπτώσεις όπου πρέπει να είναι διαθέσιμη μια μεγάλη περιοχή για μεταφορά θερμότητας σε

αντιδράσεις που απαιτούν μεγάλα ποσά θερμότητας. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται σήμερα στη χημική βιομηχανία μπορούν να κατασκευαστούν σύμφωνα με τα δύο ακόλουθα κριτήρια, τα οποία σχετίζονται με τον χειρισμό των αντιδρώντων και των προϊόντων:

1. Μια ή περισσότερες φάσεις απαιτούνται για να εκτελέσουν την επιθυμητή αντίδραση. Ομογενή και ετερογενή αντιδρώντα συστήματα εμπλέκονται στην παραπάνω διαδικασία.
2. Το αντιδρών μίγμα επεξεργάζεται σε συνθήκες διαλείποντος ή μη διαλείποντος έργου. Στην πρώτη περίπτωση δεν αποθηκεύεται κανένα υλικό και στην διάρκεια του κύκλου της αντίδρασης η αντίδραση εκτελείται με ανάδευση. Η άλλη περίπτωση συμβαίνει σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής.

Εάν εφαρμοστεί το δεύτερο κριτήριο σε συστήματα ομογενών αντιδράσεων, μπορεί να δει κάποιος ότι οι αντιδράσεις διαλείποντος έργου στη ρευστή φάση (κυρίως στην υγρή φάση) εκτελούνται κυρίως σε δοχεία, δεξαμενές ή αυτόκλειστους κλίβανους στους οποίους το αντιδρών μίγμα αναμιγνύεται επαρκώς. Για παράδειγμα, οι γυάλινοι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια χημείας.

Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής για ομογενείς αντιδράσεις έχουν δείξει και αυτοί μια αρκετά μεγάλη ποικιλία. Πρωταρχικές μορφές αποτελούν ο σωληνοειδής αντιδραστήρας και ο αντιδραστήρας με ανάδευση. Όπως έχει υποδειχθεί από τον Van Krevelen μια περαιτέρω διάκριση μπορεί να γίνει σύμφωνα με το αν τα ρεύματα τροφοδοσίας αναμιγνύονται πριν την είσοδο τους στον αντιδραστήρα ή όχι. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, ιδιαίτερα στην περίπτωση απότομων ομογενών αντιδράσεων, όπως η καύση αερίου.

Η ταξινόμηση για αντιδραστήρες σε ετερογενή συστήματα (στα οποία η αντίδραση μπορεί να γίνεται και σε ομογενή φάση) παρουσιάζει ακόμη μεγαλύτερο αριθμό δυνατοτήτων: μια ή περισσότερες φάσεις μπορούν να επεξεργάζονται ταυτόχρονα και η ροή μιας φάσης να είναι περισσότερο ή λιγότερο αναμεμιγμένη στη διεύθυνση της ροής

(αποτελούν εξαιρετικές περιπτώσεις όσον αφορά για ροή μέσα σ'ένα "δοχείο" και σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα). Επιπλέον υπάρχουν αρκετοί τρόποι στους οποίους δύο ή περισσότερες φάσεις να βρίσκονται η μια μέσα στην άλλη. Οι Wicke και Van Krevelen έχουν δώσει μια θεώρηση των συνδυασμών αυτών των πιθανοτήτων που απαντώνται στην πράξη. Σε ένα φούρνο που καίγεται κάρβουνο, για παράδειγμα, η ροή του αερίου είναι παρόμοια με αυτή του σωληνοειδούς αντιδραστήρα. Το κάρβουνο καταναλώνεται αργά και η ζώνη της καύσης μετακινείται αργά προς τη κατεύθυνση της ροής του αερίου. Εάν το κάρβουνο παρέχεται συνέχεια, περισσότερο ή λιγότερο (οι σκόνες απομακρύνονται), η κατάσταση με βάση το κάρβουνο μπορεί να προσομοιασθεί με ό,τι ισχύει σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα. Σε αντιδράσεις συνεχούς ροής μεταξύ αερίου-στερεού σ'ένα περιστρεφόμενο κλίβανο, οι φάσεις είναι σχετικά λίγο αναμεμιγμένες ως προς της διεύθυνσης της ροής. Όταν πραγματοποιείται μια παρόμοια αντίδραση σε ρευστοποιημένη κλίνη, τα στερεά αναμιγνύονται επαρκώς και η συμπεριφορά της ροής του αερίου βρίσκεται ανάμεσα σε αυτής του "δοχείου" και του σωληνοειδούς αντιδραστήρα.

Στα ετερογενή συστήματα η επαφή μεταξύ των διαφορετικών φάσεων είναι ένας καθοριστικός παράγοντας. Αυτό οδηγεί σε μια ταξινόμηση των αντιδραστήρων σαν συσκευές επαφής.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων ήταν δύο ειδών:

- Σωληνοειδής αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR)
- Αντιδραστήρας συνεχούς ροής-πλήρους ανάδευσης (CSTR)

Η χρησιμοποίηση του CSTR έγινε κατά τις μετρήσεις στην αέρια φάση της αντίδρασης καύσης για διαφορετικές ροές και ποσοστά του μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα είναι:

Διάμετρος: 20 mm

Μήκος: 60 mm

Σχήμα: Κυλινδρικός σωλήνας κλειστός στο ένα άκρο του

Υλικό: Χαλαζίας (Quartz)

Πάνω στον PFR έγιναν μετρήσεις τόσο για την αέρια φάση της αντίδρασης όσο και με παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης συνολικού όγκου 2 cm^3 και συνολικής μάζας 1 gr ήταν σταθεροποιημένος μέσα στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια δυο κομματιών από quartz-wool άνω και κάτω του καταλύτη. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εν λόγω αντιδραστήρα είναι τα ακόλουθα:

Διάμετρος: $1/4\text{ inches}$

Μήκος: 590 mm

Σχήμα: U

Υλικό: Ανοξείδωτος χάλυβας (stainless steel)

Παρακάτω αναλύονται τα γενικά χαρακτηριστικά του σωληνοειδούς αντιδραστήρα: του αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) και του αντιδραστήρα συνεχούς ροής-πλήρους ανάδευσης (CSTR).

3.2.2 Σωληνοειδής αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR)

Ο σωληνοειδής αντιδραστήρας αποτελεί τον πιο απλό αντιδραστήρα. Πρακτικά, οι σωληνοειδείς αντιδραστήρες αποτελούνται από ένα πολύ μεγάλο σωλήνα που μπορεί να είναι μέχρι και 2 Km . Πολύ συχνά οι αντιδράσεις γίνονται και σε δέσμες σωλήνων π.χ. έναν αριθμό παράλληλων σωληνοειδών αντιδραστήρων.

Σε έναν σωληνοειδή αντιδραστήρα σε κατάσταση ισορροπίας, οι συνθήκες παραμένουν σταθερές, ανεξάρτητες του χρόνου σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα και η συνολική ροή μάζας ανά επιφάνεια του αντιδραστήρα είναι σταθερή. Σε ένα τέτοιου είδους αντιδραστήρα το αντιδρών μίγμα ρέει σαν έμβολο μέσα στο σωλήνα. Η γραμμική ταχύτητα του αντιδρώντος μίγματος είναι η ίδια σε κάθε σημείο σε μια διατομή μέσα στον αντιδραστήρα, κάθετα ως προς τη διεύθυνση της ροής. Το είδος αυτού του αντιδραστήρα ονομάζεται *αντιδραστήρας εμβολικής ροής*. Κάθε συστατικό του μίγματος υποτίθεται ότι δεν αναμιγνύεται με τα γύρω συστατικά του. Η απαίτηση της σταθερής πυκνότητας για την αναλογία αυτή, ώστε να είναι μετρήσιμη έγκειται στο γεγονός ότι ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος στο σωληνοειδή αντιδραστήρα έχει υποτεθεί ότι είναι σταθερός.

Ένα μέτρο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του φορτίου του αντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει καταλύτη, υποδεικνύεται από τον όρο ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (**space velocity, S.V.**). Ο όρος αυτός ορίζεται από την ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα, διαιρούμενο με τον αντιδρών όγκο (ή από την συνολική πυκνότητα του καταλύτη):

$$S.V. = \frac{\Phi_m}{\rho_o \cdot V_r} = \frac{\Phi_m}{\rho_o \cdot m_{sL}} \quad (\text{σε } h^{-1}) \quad \text{εξισ. (3-7)}$$

όπου Φ_m = η ογκομετρική παροχή

ρ_o = η πυκνότητα του βολβού του καταλυτικού υλικού

V_r = ο όγκος του καταλύτη

m_{sL} = η μάζα του καταλύτη

Η πυκνότητα ρ_o στις συνθήκες εισόδου μερικές φορές αντικαθίστανται από την πυκνότητα άλλων συνθηκών (π.χ. καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία).

Η αντίστροφη τιμή του **space velocity** έχει διαστάσεις χρόνου και ισούται με τον πραγματικό χρόνο παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα.

Εάν η μετάδοση θερμότητας από το τοίχωμα ενός PFR δεν είναι αμελητέα, σε σχέση με την ικανότητα παραγωγής θερμότητας από το αντιδρών μίγμα, θα δράσει σαν ρυθμιστικός παράγοντας για την παραγόμενη θερμότητα με αποτέλεσμα να έχει μεγάλη επίδραση σε απότομες αλλαγές είτε απορροφώντας είτε παρέχοντας θερμότητα.

3.2.2.1 Αντιδραστήρας συνεχούς ροής-πλήρους ανάδευσης

Ο CSTR είναι ένα δοχείο με έναν αναδευτήρα στον οποίο παρέχεται θερμότητα ή ψύχεται με ειδικές σπείρες. Το δοχείο μπορεί να είναι συνήθως μια συνηθισμένη δεξαμενή ή ένας αυτόκλειστος κλίβανος υπό πίεση. Στον CSTR προσπαθούμε να έχουμε ομοιογένεια από εξωτερική ανάδευση. Στην πραγματικότητα ο CSTR είναι ένας αντιδραστήρας ανάδευσης με εισερχόμενα και εξερχόμενα αέρια. Ο αντιδραστήρας αυτός παρουσιάζει ασυνήθιστη σταθερότητα

ώστε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (κλείνοντας την είσοδο και την έξοδο), ημιδιαλείποντος έργου (αποκόπτοντας κάποια αντιδρώντα και παρέχοντας περισσότερο κάποια άλλα) ή σαν ένα σταθεροποιημένης κατάστασης, συνεχούς ροής σύστημα.

3.2.2.2 Αντιδραστήρες σε συνεχή ροή - Σύγκριση μεταξύ των PFR και CSTR

Ο αντιδραστήρας με πλήρης ανάδευση έχει ορισμένα πλεονεκτήματα εξαιτίας της ομοιόμορφης κατανομής της θερμοκρασίας, πίεσης και της σύστασης που επιτυγχάνονται σαν αποτέλεσμα της ανάδευσης. Ένας τέτοιος αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργεί σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, ακόμα και όταν η θερμότητα της αντίδρασης είναι υψηλή, γεγονός που είναι αδύνατο στο συνηθισμένο τύπο σωληνοειδούς αντιδραστήρα. Για παράδειγμα, για να ελαχιστοποιηθούν οι δευτερεύουσες παράπλευρες επιφάνειες ή για να αποφευχθούν ανεπιθύμητοι ρυθμοί, η περίπτωση της ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας σε μια βέλτιστη θερμοκρασία αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα. Οι αντιδραστήρες με πλήρης ανάδευση εξαιτίας του μεγάλου όγκου τους διακρίνονται για τους μεγάλους χρόνους παραμονής. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ισοθερμοκρασιακή φύση του αντιδραστήρα επιτρέπει τη λειτουργία σε μια βέλτιστη θερμοκρασία για μεγάλα χρονικά διαστήματα διεξαγωγής αντιδράσεων. Για διάφορους τύπους εξισώσεων ρυθμού, η εκλεκτικότητα σε πολλαπλές αντιδράσεις είναι δυνατό να είναι υψηλότερη στους αντιδραστήρες με συνεχή ανάδευση παρά στους σωληνοειδείς αντιδραστήρες με συνεχή ροή για τον ίδιο χρόνο παραμονής. Για άλλους τύπους ρυθμούς εξισώσεων συμβαίνει το αντίθετο.

Για αντιδράσεις σε υψηλή πίεση εξαιτίας του κόστους είναι συνήθως απαραίτητο να χρησιμοποιούνται μικρής διαμέτρου σωληνοειδής αντιδραστήρες και όχι αντιδραστήρες με συνεχή ανάδευση. Οι τελευταίοι, όταν λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις, απαιτούν μεγάλο πάχος τοιχώματος και πολύπλοκες διευθετήσεις για τον αναδευτήρα, χαρακτηριστικά δηλαδή τα οποία αυξάνουν τόσο το αρχικό κόστος όσο και το κόστος συντήρησης. Η πλήρης ανάδευση μπορεί να επιτευχθεί και σ'ένα

σωληνοειδή αντιδραστήρα με συνεχή ροή με τη βοήθεια της ανακύκλωσης. Η διάμετρος τους είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθεί για λειτουργία σε υψηλή πίεση, κατασκευάζοντάς τον με τη μορφή κλειστού κυκλώματος σωληνώσεων, με συνδέσεις για την είσοδο και την έξοδο και φυσικά μια αντλία για την ανακύκλωση.

Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας ανά μονάδα μάζας είναι γενικά μικρότερος στο συμβατικό τύπο αντιδραστήρα παρά στο μικρής διαμέτρου σωληνοειδή αντιδραστήρα. Αυτό οφείλεται τόσο στο χαμηλό λόγο επιφάνειας (διαθέσιμης για μεταφορά θερμότητας) προς τον όγκο των αντιδραστήρων με συνεχή ανάδευση όσο και στους χαμηλότερους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας. Επομένως, στις περιπτώσεις στις οποίες η θερμότητα της αντίδρασης είναι υψηλή, θα ήταν ένας αντιδραστήρας με συνεχή ροή. Για παράδειγμα, διάφορες θερμικές αντιδράσεις υδρογονανθράκων απαιτούν σημαντικές ποσότητες θερμότητας σε υψηλά επίπεδα θερμοκρασίας. Είναι φανερό ότι στην προσπάθεια επίτευξης κατάλληλης ανάμιξης, θα προκύψουν κάποιες δυσκολίες στις συνθήκες αντίδρασης. Ο σωληνοειδής αντιδραστήρας κλειστού κυκλώματος, που λειτουργεί σε υψηλούς ρυθμούς ροής, είναι δυνατό να δώσει: α) πλήρη ανάμιξη σε ένα σωλήνα μικρής διαμέτρου και β) υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας. Εισάγοντας μικρά στερεά σωματίδια, τα οποία είναι δυνατό να κινούνται ελεύθερα, προκύπτει ένας τύπος αντιδραστήρα στον οποίο υπάρχει κατάλληλη ανάμιξη. Αυτοί οι αντιδραστήρες, ρευστοστερεάς κλίνης, βελτιώνουν τους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του ρευστού και του τοιχώματος.

Περίληπτικά, οι αντιδραστήρες με πλήρης ανάδευση και συνεχή ροή χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα κυρίως για αντιδράσεις σε υγρή φάση, σε χαμηλές ή μέτριες πιέσεις. Οι αντιδραστήρες με πλήρης ανάδευση και συνεχή ροή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν, όταν η θερμότητα της αντίδρασης είναι υψηλή, αλλά μόνο αν το επίπεδο της θερμοκρασίας στην ισοθερμοκρασιακή λειτουργία τους είναι ικανοποιητικό από όλες τις απόψεις. Αν οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες και απαιτείται υψηλή θερμοκρασία, ενδείκνυται συνήθως να χρησιμοποιούνται

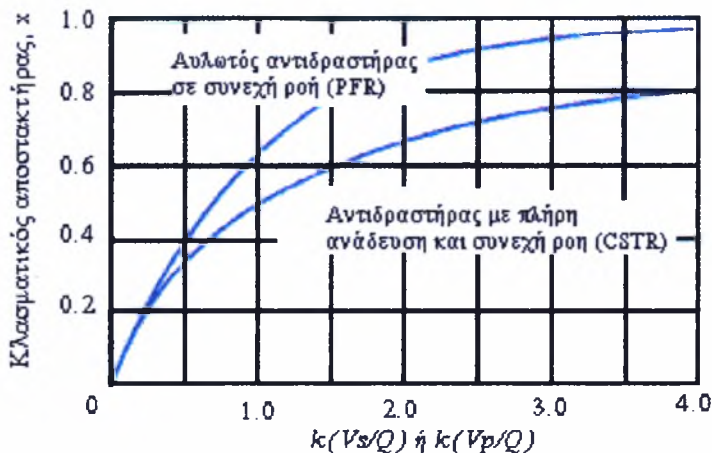
σωληνοειδείς αντιδραστήρες. Όμως, για μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ένας αντιδραστήρας με συνεχή ανάδευση σε μια ημισυνεχή μονάδα. Για παράδειγμα, η αντίδραση παραγωγής εξαμεθυλοτετραμίνης από αμμωνία και φορμαλδεΰδη (σε υδατικό διάλυμα) είναι ισχυρά εξώθερμη και ο ρυθμός αρκετά γρήγορος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι δυνατό να επιτευχθεί 100% μετατροπή στο θερμοκρασιακό διάστημα των 80-100°C. Ρυθμίζοντας κατάλληλα το ρυθμό τροφοδοσίας και τον όγκο του αντιδραστήρα είναι δυνατό να εισαχθεί η τροφοδοσία στους 20°C και να απομακρυνθεί θερμότητα, ώστε το αντιδρών μίγμα να διατηρηθεί κάτω από τους 100°C.

Σε έναν αντιδραστήρα με πλήρης ανάδευση η αντίδραση λαμβάνει χώρα με ένα ρυθμό ο οποίος ορίζεται από τη σύσταση του ρεύματος εξόδου από τον αντιδραστήρα. Αφού ο ρυθμός γενικά μειώνεται με τη μετατροπή, ο εν λόγω αντιδραστήρας λειτουργεί στο χαμηλότερο σημείο μεταξύ του υψηλού ρυθμού που αντιστοιχεί στη σύσταση στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα και του χαμηλού ρυθμού που αντιστοιχεί στη σύσταση εξόδου. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των σωληνοειδών αντιδραστήρων βασίζεται στο γεγονός ότι, στο πρώτο τμήμα του αντιδραστήρα, οι υψηλοί ρυθμοί αντιστοιχούν σε χαμηλές μετατροπές.

Αυτό σημαίνει ότι ο αντιδραστήρας με ανάδευση πρέπει να διαθέτει μεγαλύτερο όγκο για ένα συγκεκριμένο ρυθμό τροφοδοσίας. Φυσικά, αυτός ο λόγος δεν λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις παράπλευρων αντιδράσεων ή τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Αυτό είναι δυνατό να αντισταθμίσει το συγκεκριμένο μειονέκτημα των αντιδραστήρων τύπου δοχείου. Επίσης, ο ολικός όγκος που απαιτείται να ελαττωθεί χρησιμοποιώντας μερικούς αντιδραστήρες με πλήρης ανάδευση και εκείνων με εμβολική ροή είναι δυνατό να εξαχθεί έχοντας σαν αναφορά μια αντίδραση πρώτης τάξης, η οποία λαμβάνει χώρα σε σταθερό όγκο.

Στους αντιδραστήρες με πλήρης ανάδευση και στους σωληνοειδείς αντιδραστήρες με συνεχή ροή είναι δυνατό να διαφέρει και η τιμή

της εκλεκτικότητας. Έχει αποδειχθεί ότι εξαρτημένη από τη κινητική και τη φύση των πολλαπλών αντιδράσεων, η εκλεκτικότητα που προκύπτει από έναν αντιδραστήρα με πλήρης ανάδευση και συνεχή ροή είναι δυνατό να είναι μικρότερη, ίδια ή μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από έναν σωληνοειδή αντιδραστήρα με συνεχή ροή.



Σχήμα III.11 Μετατροπή σε PFR και CSTR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις πάνω στη μελέτη της διεργασίας της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στη μεγάλη διαφορά που εμφανίζεται κατά την εφαρμογή της καταλυτικής καύσης σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση. Επίσης, μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων πάνω στην ταχύτητα της καύσης. Η παρουσίαση των μετρήσεων αυτών έχει σα σκοπό την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς: α) της αποτελεσματικότητας του καταλύτη και β) των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της καύσης.

Ξεχωριστή ενότητα θα αποτελέσει και η περιγραφή της παρασκευής του καταλύτη. Η γνώση του τρόπου παρασκευής και ο χαρακτηρισμός του καταλύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικά, ώστε να μπορούν να ερμηνευθούν τα διάφορα αποτελέσματα που πιθανόν να σχετίζονται με τη δομή του. Τέλος, γίνεται αναφορά και στην τοποθέτηση του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα καθώς επίσης και στον τρόπο λειτουργίας του, ώστε να μπορούν να επαληθευτούν τα πειραματικά αποτελέσματα, όταν πραγματοποιηθούν κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Η εξαγωγή αυτών των πειραματικών αποτελεσμάτων αποτελεί μια ακόμη προσπάθεια για την καταπολέμηση του μονοξειδίου του άνθρακα, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Από τις μετρήσεις που παρουσιάζονται στην εργασία αυτή μπορεί να ειπωθεί ότι στην

ουσία εξετάζεται η ενεργότητα, η αντοχή και η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου καταλύτη ως προς την αντίδραση αυτή.

Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζεται μια συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την στην καταλυτική καύση του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και με τα συμπεράσματα που προέκυψαν σε διάφορα ερευνητικά εργαστήρια.

4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της καταλυτικής καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα

Με δεδομένα τα μειονεκτήματα ή τα πλεονεκτήματα του μονοξειδίου του άνθρακα, συναντάται στη βιβλιογραφία ένα πλήθος από μελέτες πάνω στη καταλυτική καύση του. Για το λόγο αυτό η έκθεση των αποτελεσμάτων μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τμήματα. Στο πρώτο τμήμα γίνεται αναφορά της καύσης του μονοξειδίου πάνω σε μεταλλικούς καταλύτες, ενώ το δεύτερο τμήμα σχετίζεται με την εφαρμογή νέων καταλυτικών συσκευών από μικτά οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, τους περοβσκίτες.

A) Βιβλιογραφική ανασκόπηση της καταλυτικής καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε καταλύτες από μέταλλα. Η χρησιμοποίηση πολλών και διαφόρων μετάλλων στο ρόλο του καταλύτη, στη βαριά βιομηχανία και στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, έγινε για την καλύτερη αντιμετώπιση του βλαβερού αυτού ρύπου. Ιδίως στα αυτοκίνητα, χρησιμοποιήθηκαν αρκετοί μεταλλικοί ή διμεταλλικοί καταλύτες μονοκρυσταλλικοί ή πολυκρυσταλλικοί ώστε να μειώσουν τη θερμοκρασία που απαιτείται για την πλήρη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα.

Ένας από του καλύτερους μεταλλικούς καταλύτες είναι η πλατίνα. Η πλατίνα εφαρμόζεται μέχρι σήμερα στους καταλυτικούς μετατροπείς του αυτοκινήτου. Ακόμη, αρκετά αποτελεσματικοί καταλύτες για την καύση του μονοξειδίου είναι το παλλάδιο και το

ρόδιο. Ενδιαφέρον αποτελεί η συμπεριφορά του καταλύτη, όταν αυτός είναι διασκορπισμένος σε οξειδία μετάλλων. Μια έρευνα πάνω στο θέμα αυτό έγινε από τους T. Bunluesin, E.S. Putna και R.J. Gorte. Αυτοί μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της πλατίνας, του παλλαδίου και του ροδίου όταν ήταν διασκορπισμένοι σε γ-αλουμίνα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) και οξείδιο του δημητρίου. Η μελέτη των κινητικών αποτελεσμάτων έγινε σε ένα θερμοκρασιακό εύρος των 467 με 573 Kelvin. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης των καταλυτών διασκορπισμένοι σε δημήτριο βρέθηκε να είναι 14 ± 1 kcal/mol, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ήταν περίπου η διπλάσια.

Η προσπάθεια των ερευνητών για τον σχεδιασμό και παρασκευή αποτελεσματικότερων καταλυτών συνεχίστηκε με τους Y. Cai, H. Stegner και C. Lyman να δοκιμάζουν ενώσεις διμεταλλικών καταλυτών από πλατίνα και ρόδιο διασκορπισμένους σε γ-αλουμίνα. Τα αποτελέσματα δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά αφού οι μετατροπές του μονοξειδίου του άνθρακα βρίσκονταν ανάμεσα στις καμπύλες μετατροπής της καθαρής πλατίνας και καθαρού ροδίου. Μελέτες που έγιναν πάνω στο ρυθμό οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε παλλάδιο από τους L. Kieken και M. Boudart στο πανεπιστήμιο του Stanford έδειξαν ότι ο ρυθμός παραμένει ο ίδιος για πιέσεις μεταξύ 10^{-1} και 10^2 mbar και εξαρτάται μόνο από την αναλογία των αντιδρώντων. Την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης κυρίως από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων επιβεβαίωσαν και οι J. Szanyi και W. Goodman. Η μελέτη των κινητικών αποτελεσμάτων έγιναν πάνω σε μονοκρυσταλλικό χαλκό, Cu (100), σε θερμοκρασία 458 Kelvin για διάφορες αναλογίες CO/O₂.

Τέλος, μελέτες πάνω στην καύση του μονοξειδίου του άνθρακα έγιναν και με καταλύτη από χρυσό διασκορπισμένο σε οξείδιο του ψευδαργύρου από τους F. Boccuzzi και A. Chiorino καθώς επίσης και διασκορπισμένο σε οξείδιο του χαλκού, οξείδιο του σιδήρου από τους S. Tanielyan και R. Augustine. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών αυτών κρίθηκε αρκετά καλή, οικονομικά όμως ήταν ασύμφορη.

B) Βιβλιογραφική ανασκόπηση της καταλυτικής καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε περοβσκίτες: Τα τελευταία χρόνια άρχισαν να αναπτύσσονται νέα και φθηνά υλικά τα οποία παρουσίαζαν παρόμοια ή και καλύτερη σταθερότητα με τους παραδοσιακούς μεταλλικούς καταλύτες. Οι παρόμοιες ιδιότητες βοήθησαν στο να εφαρμοστούν τα υλικά αυτά στη καταλυτική οξείδωση πολλών ενώσεων, όπως του μονοξειδίου του άνθρακα. Το θερμοκρασιακό εύρος που κυμαίνεται η καταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου είναι από 100-300°C. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι στις περισσότερες φορές ίση περίπου με 10 kcal/mol.

Για την καλύτερη αποτελεσματικότητα των καταλυτών αυτών έγιναν πολλές αλλαγές πάνω στη δομή τους με αντικατάσταση των κατιόντων της A και B θέσης. Όπως βρήκαν οι K. Chan, J. Ma, S. Jaenicke και G. Chuah, μελετώντας αρκετά είδη περοβσκιτών, η παρουσία κοβαλτίου δίνει μεγαλύτερη ενεργότητα από ό,τι το μαγνήσιο. Σε ανάλογη πορεία κινήθηκαν και οι B. Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. Slagtern και I. Dahl όπου μελέτησαν τη αντικατάσταση κατιόντων στη B θέση με την αντικατάσταση του κοβαλτίου από χρώμιο στον $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ και βρήκαν ότι η καταλυτική ενεργότητα μειωνόταν με την αύξηση του ποσοστού του χρωμίου. Ιδίως ο περοβσκίτης LaCoO_3 , που προτάθηκε από τον Sorenson, ανταποκρίθηκε πολύ καλά στην ταυτόχρονη ανάγωση του μονοξειδίου του αζώτου και του άνθρακα (NO , CO). Βρέθηκε ότι παρείχε μετατροπή ίση με 95% για το NO , ενώ μεγαλύτερη από 85% για το CO . Επίσης, οι S. Rajandurai, J. Carberry, B. Li και B. Alcock μελέτησαν τον περοβσκίτη $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, αυτή τη φορά για αντικατάσταση των κατιόντων της A θέσης και ανακάλυψαν ότι η αντικατάσταση του λανθανίου, που είναι γενικά ανενεργό υλικό, από στρόντιο βελτιώνει τη θερμοκρασία έναυσης της αντίδρασης. Η μέγιστη ενεργότητα του περοβσκίτη αυτού παρατηρήθηκε για $x = 0,4$. Ένας άλλος περοβσκίτης προκύπτει από την αντικατάσταση με

πλατίνα. Έτσι, ο συνδυασμός του περοβσκίτη με τη σταθερότητα και την αντοχή στο διοξείδιο του θείου που παρουσίαζε η πλατίνα δημιούργησε έναν πολύ αποτελεσματικό καταλύτη. Ο Lauder ανέφερε για τον περοβσκίτη $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ διασκορπισμένο πάνω σε αλουμίνα, εκτός από πολύ μεγάλη αποτελεσματικότητα, μεγάλη αντίσταση στη δηλητηρίαση από μόλυβδο. Με την ιδιότητα αυτή, ο παραπάνω περοβσκίτης γίνεται αυτόματα ένας ιδανικός καταλύτης για εξατμίσεις αυτοκινήτων.

4.2 Παρασκευή και χαρακτηρισμός του καταλύτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$

4.2.1 Προετοιμασία του δείγματος

Η σκόνη του περοβσκίτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ παρασκευάστηκε από τη θερμική αποσύνθεση διαλύματος νιτρικού άλατος μετάλλου το οποίο δημιουργεί πολύ εύκολα σύμπλοκα. Η μέθοδος EDTA εφαρμόστηκε για την παρασκευή της ένωσης με προσθήκη σιδήρου σε αναλογία $y = 0,2$. Ακολούθησε η πύρωση της ένωσης σε στάσιμο αέρα στους 925°C για 8 h και πλήρη ανάμιξη σε μη-αξονική διεύθυνση μέσα σε κυλινδρικές πελέτες, ακολουθούμενη από ισοστατική πίεση 4000 bar. Στη συνέχεια, ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωση των πελετών στους 1200°C για 12-18 h.

Η πυκνότητα των παραγόμενων δίσκων, σε σχέση με το θεωρητική πρόβλεψη, άγγιζε το 96-98% για όλες τις συστάσεις. Η ανάλυση με XRD έδειξε μια μόνο φάση τύπου περοβσκίτη.

4.2.2 Θερμοβαρμετρική και υγρή-χημική ανάλυση

Το προς ανάλυση δείγμα σκόνης LSCF θερμάνθηκε στους 1000°C και ψύχθηκε σταδιακά σε αέρα, με ρυθμό $144^\circ\text{C}/\text{ημέρα}$, μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου.

Στη συνέχεια, η σκόνη διαλύθηκε σε πυκνό διάλυμα HCl. Ανεξάρτητα με την αρχική οξειδωτική τους κατάσταση, ο σίδηρος

και το κοβάλτιο ανάχθηκαν από τα ανιόντα Cl^- σε +3 και +2, αντίστοιχα. Το πόσο του χλωρίου, το οποίο συνέβαλε στη διεργασία της αναγωγής, μεταφέρθηκε από διάλυμα KI το οποίο οξειδωσε το I^- σε I_2 . Το ποσό ιωδίου καθορίστηκε από τη τιτλοδότηση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, από το οποίο υπολογίστηκε το μέσο ατομικό σθένος των κατιόντων των μετάλλων μετάπτωσης.

Για τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση περίπου 200 mg σκόνης LSCF, ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε πλατινένιο δίσκο Setarm Microbalance MTB 10-8. Πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων, η σκόνη θερμάνθηκε σε αέρα στους 900°C με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών, ακολουθούμενη από σταδιακή ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό $1^\circ\text{C}/\text{min}$, για την εξασφάλιση χημικής ισορροπίας με περιβαλλοντική πίεση οξυγόνου. Η σκόνη στη συνέχεια θερμάνθηκε με ρυθμό $5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ σε αρκετές θερμοκρασίες στο εύρος όπου εκτελέστηκαν οι μετρήσεις της κουλομετρικής τιτλοδότησης. Μετά την επίτευξη χημικής ισορροπίας η απώλεια βάρους μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, από την οποία υπολογίστηκε η αλλαγή της στοιχειομετρίας. Τέλος, το δείγμα ψύχθηκε με ρυθμό $1^\circ\text{C}/\text{min}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική απώλεια βάρους μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου και 900°C σε μετρήσεις που έγιναν σε α-αλουμίνα στις ίδιες συνθήκες.

4.3 Προετοιμασία του καταλύτη και του αντιδραστήρα

Για την καλύτερη λειτουργία και την πιο ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας και οι δυο αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν μέσα σε φούρνο και η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας που μετρήθηκε ανάμεσα σε διαφορετικές θέσεις στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 10°C . Ο αντιδραστήρας εμβολικής ροής τοποθετήθηκε κάθετα μέσα στο φούρνο και η στήριξη του επιτεύχθηκε μέσω μιας μεταλλικής πλάκας με διάκενο στο κέντρο όπου δεν επέτρεπε στον αντιδραστήρα

να μεταβάλλει τη θέση του (δηλαδή να αιωρείται μέσα στον φούρνο χωρίς να ακουμπάει τα τοιχώματα του). Το υπόλοιπο διάκενο της μεταλλικής πλάκας που παρέμεινε ανοικτό γεμίστηκε πάλι με βαμβάκι από χαλαζία, ώστε να ελαχιστοποιηθούν όλες οι απώλειες θερμότητας. Με τον ίδιο τρόπο τοποθετήθηκε και ο αντιδραστήρας συνεχούς ροής-συνεχούς ανάδευσης. Στον αντιδραστήρα αυτόν, η κεφαλή του ψυχόταν συνεχώς με νερό, γιατί υπήρχε κίνδυνος υπερθέρμανσης του υλικού το οποίο δεν άντεχε σε υψηλές θερμοκρασίες (τεφλόν).

Η χρησιμοποίηση του καταλυτικού υλικού έγινε μόνο στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Η αραίωση της καταλυτικής κλίνης έγινε με ανενεργή (για τις συνθήκες της αντίδρασης) γ-αλουμίνα. Η ανάμιξη τους έγινε μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα και βρέθηκε ότι ο συνολικός όγκος των στερεών (περοβσκίτης και γ-αλουμίνα) ήταν 2 ml. Η μάζα του καταλύτη και της γ-αλουμίνας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν συνολικά 1 gr (δηλαδή 0,5 gr το καθένα). Επειδή η θέση του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του ήταν κατακόρυφη, έπρεπε να βρεθεί ένας τρόπος στήριξης του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα. Ο τρόπος αυτός επιτεύχθηκε με τη βοήθεια δύο τεμαχίων από βαμβάκι χαλαζία (quartz-wool) άνω και κάτω της καταλυτικής κλίνης. Η τοποθέτηση του καταλυτικού υλικού έγινε στο σημείο όπου προηγουμένως μετρήθηκε η μέγιστη θερμοκρασία. Το θερμοστοιχείο ακουμπούσε ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, οπότε υπήρχε μέτρηση της θερμοκρασίας πάνω στο επιθυμητό σημείο. Η πτώση πίεσης που υπήρχε, από την ύπαρξη του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα, θεωρήθηκε αμελητέα, γιατί δεν άλλαζε σημαντικά την παροχή του μίγματος. Εφόσον οι μετρήσεις γίνονταν σε παροχή π.χ. των 100 ml, μια απώλεια της τάξης περίπου του 2-3% έδειξε ότι δεν επηρέαζε τα διάφορα χαρακτηριστικά της αντίδρασης. Η μεγαλύτερη παροχή που χρησιμοποιήθηκε (400 ml), σύμφωνα με τον αριθμό Reynolds, δεν υπερέβαινε το όριο για ύπαρξη τυρβώδους ροής μέσα στον αντιδραστήρα.

Και στις δύο περιπτώσεις το αντιδρών μίγμα εισαγόταν προαναμεμιγμένο, δηλαδή υπήρχε ανάμιξη των αντιδρώντων πριν εισέλθουν στον αντιδραστήρα. Επίσης και στις δύο περιπτώσεις το μίγμα εισαγόταν σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να αποφευχθούν πιθανά φαινόμενα υστέρησης κατά την ψύξη του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση κυρίως του αντιδραστήρα εμβολικής ροής το μίγμα εισαγόταν στους 120°C και σταθεροποιούνταν για τουλάχιστον μια ώρα. Αυτό γινόταν τόσο για την σταθεροποίηση της αντίδρασης όσο και για τη σταθεροποίηση των οργάνων ανάλυσης και της σωστής λειτουργίας τους.

4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αντίδρασης καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα

4.4.1 Απουσία καταλυτικού υλικού

Στη περίπτωση αυτή, έγινε η αντίδραση της αέριας φάσης του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς επίσης και η πιθανή επιρροή της αλουμίνας ως καταλύτης:

- στον αντιδραστήρα συνεχούς ροής-συνεχούς ανάδευσης
- στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής
- στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής παρουσία 1 gr και συνολικού όγκου 2 ml αλουμίνας

Όπως φαίνεται και στο σχήμα IV.1 η μετατροπή στους δύο αντιδραστήρες δίνει τελείως διαφορετικά αποτελέσματα. Η μετατροπή στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής είναι εμφανώς μεγαλύτερη από ό,τι στον αντιδραστήρα συνεχής ροής-συνεχής ανάδευσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στους εξής λόγους:

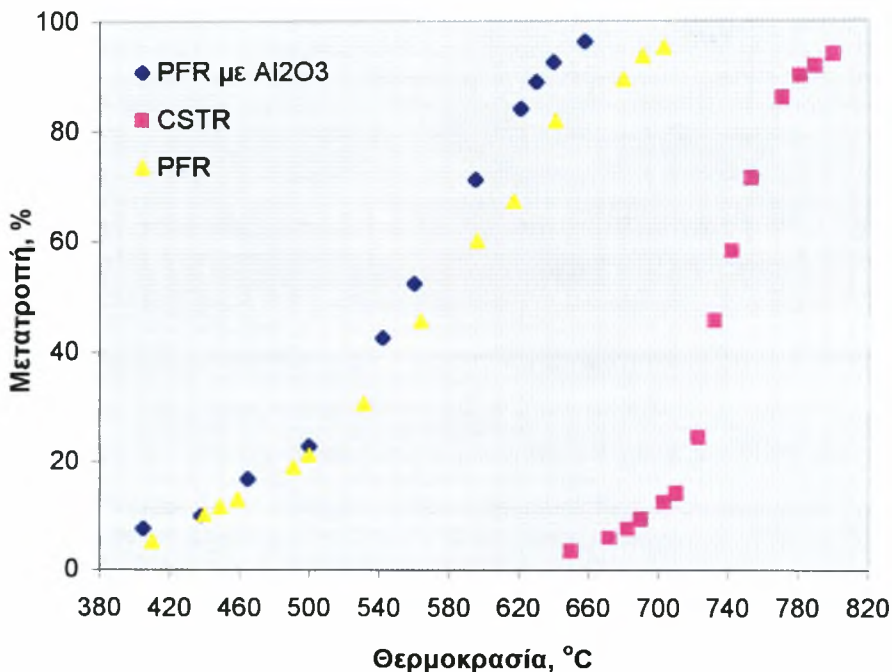
- Η ανάδευση στον CSTR δεν είναι επαρκής και σε σχετικά μεγάλες ροές, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, είναι ακόμη πιο ελλιπής.

- Ο χαλαζίας από τον οποίο ήταν κατασκευασμένος ο σωλήνας (CSTR) σαν υλικό δεν φάνηκε να έχει κάποια καταλυτική δράση. Σε αντίθεση, ο PFR ο οποίος ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα παρουσίασε καταλυτικές ιδιότητες που πιθανόν να οφείλονται στην παρουσία σιδήρου και άλλων προσμίξεων (Ni, Cr κλπ), γεγονός που αναφέρεται και στη βιβλιογραφία.
- Ο όγκος του PFR ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του CSTR, με αποτέλεσμα στον πρώτο να είναι μεγαλύτερος ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντος μίγματος. Ως γνωστόν, μεγάλος χρόνος παραμονής σημαίνει και μεγαλύτερη δυνατότητα στο μίγμα για να αντιδράσει. Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα III.11 στο κεφαλαίο III.

Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αύξηση της μετατροπής με τη θερμοκρασία στον CSTR παρουσιάζει πιο απότομη μεταβολή σε σχέση με τον PFR. Δηλαδή, ενώ στον πρώτο χρειάζεται ένα θερμοκρασιακό εύρος της τάξης των 170°C για να πραγματοποιηθεί η πλήρης μετατροπή στον PFR το θερμοκρασιακό εύρος είναι της τάξης των 280°C περίπου. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι το υλικό του αντιδραστήρα CSTR είναι πολύ καλό θερμομονωτικό υλικό. Όταν αρχίσει η μετατροπή να αυξάνεται και να παράγεται επιπλέον θερμότητα λόγω της καύσης, η θερμότητα αυτή αποθηκεύεται μέσα στον αντιδραστήρα με αποτέλεσμα, με παράλληλη προσθήκη θερμότητας, να επιδρά θετικά πάνω στην αύξηση της μετατροπής. Αντιθέτως, στον PFR δε λαμβάνουν χώρα τέτοιες ανακατανομές της θερμότητας με αποτέλεσμα η καμπύλη της μετατροπής να είναι περισσότερο ομαλή. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η θερμοκρασία που απαιτείται για την πλήρη μετατροπή του μίγματος σε PFR πλησιάζει τους 700°C ενώ η αντίστοιχη στο CSTR είναι 820°C.

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, ανάμεσα στην καύση του μονοξειδίου σε άδειο (χωρίς καταλυτικό υλικό) αντιδραστήρα PFR και σε PFR με κλίνη γ-αλουμίνας, δείχνει ότι η αλουμίνα δεν

εμφανίζει καθόλου επιπρόσθετες καταλυτικές ιδιότητες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρόλος της στη συνέχεια (παρουσία καταλυτικού υλικού) είναι ο ρόλος του υλικού διασποράς του καταλύτη, έτσι ώστε αυτός να καταλαμβάνει περισσότερη επιφάνεια και να είναι πιο ενεργός.

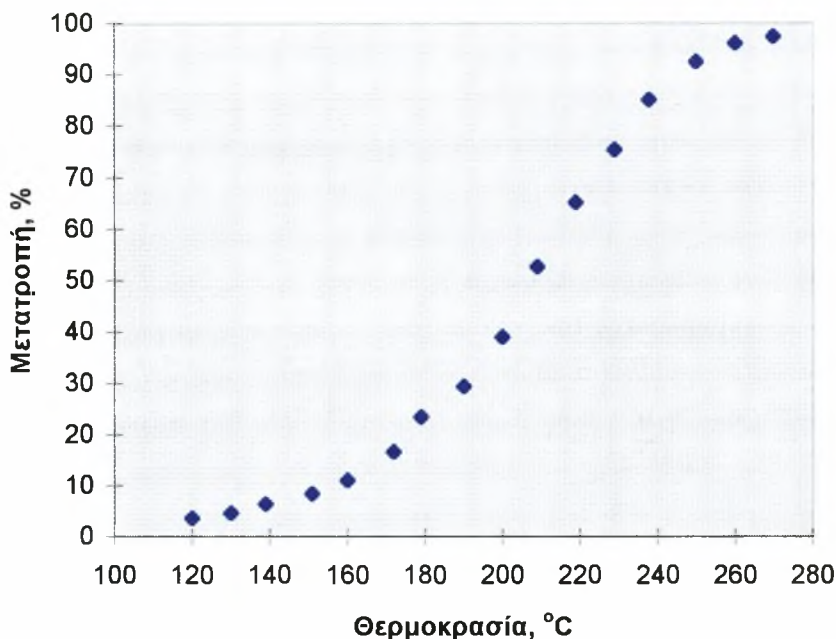


Σχήμα IV.1 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε CSTR, PFR και PFR με αλουμίνα.

4.4.2 Παρουσία καταλυτικού υλικού

Σε αντίθεση με το προηγούμενο διάγραμμα η καύση του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία 0,5 gr $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ παρουσιάζει εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η εξαγωγή των αποτελεσμάτων έγινε πάνω σε καταλύτη διασκορπισμένο σε 0,5 gr αλουμίνας, δημιουργώντας έτσι

συνολικό όγκο 2 ml. Ο λόγος για τον οποίο επιτυγχάνεται ίδιος όγκος γίνεται καθαρά για λόγους σύγκρισης των διάφορων μετρήσεων.



Σχήμα IV.2 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα ογκομετρικής παροχής 100 ml/min παρουσία καταλύτη.

Πράγματι, παρατηρώντας τη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο, συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικές μερικές πιέσεις 2% και 1% του μονοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου αντίστοιχα σε συνολική ογκομετρική παροχή 100 ml/min, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα και μειώνει κατά 400°C περίπου τη θερμοκρασία πλήρους μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα είναι καθαρά καταλυτικό.
- Εξακολουθεί να ισχύει η σιγμοειδής συμπεριφορά της καμπύλης της μετατροπής.

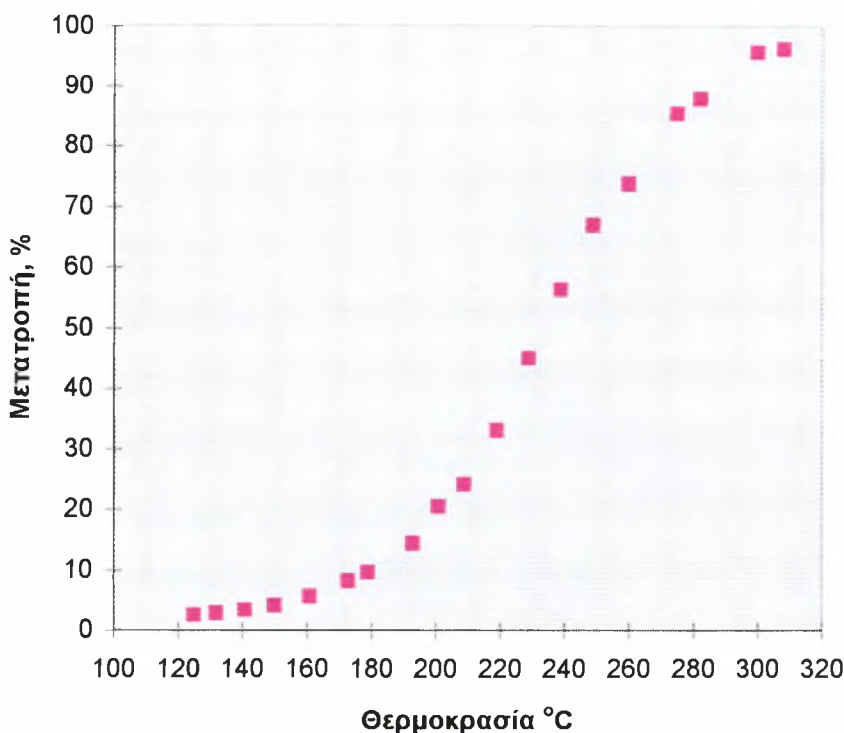
- Με τη βοήθεια του καταλύτη μειώνεται αρκετά η θερμοκρασία με αποτέλεσμα να μην απαιτείται υψηλό ενεργειακό κόστος, ώστε η θερμοκρασία να χρειάζεται να ανέβει ως τους 700°C.

4.5 Επίδραση της ογκομετρικής παροχής και των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στη μετατροπή της αντίδρασης

4.5.1 Επίδραση της ογκομετρικής παροχής

Μεταβάλλοντας την ογκομετρική παροχή ενός μίγματος εξάγονται νέα, πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα όσον αφορά την καλύτερη καταπολέμηση του μονοξειδίου του άνθρακα. Στα επόμενα σχήματα φαίνεται καθαρά με ποιο τρόπο επηρεάζει η ογκομετρική παροχή τη μετατροπή του αντιδρώντος μίγματος.

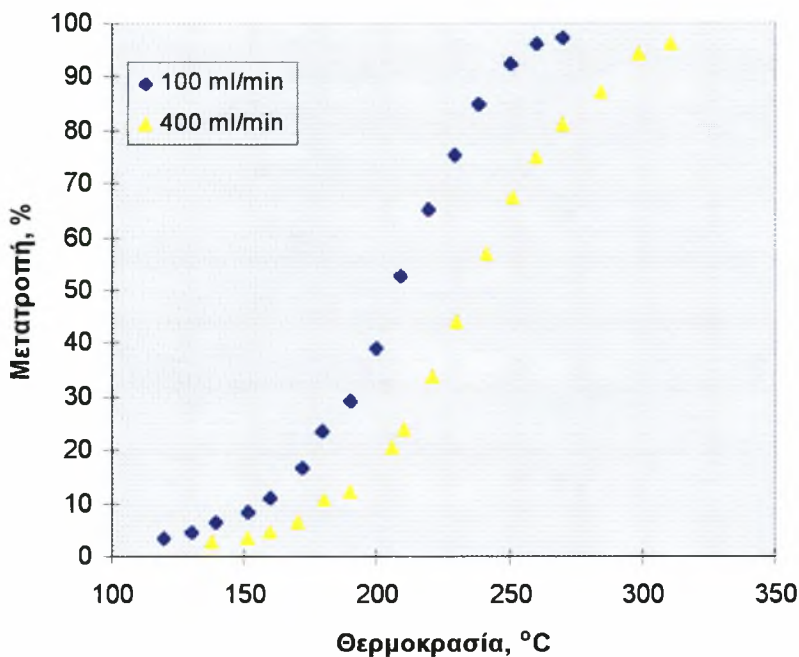
Πρέπει να σημειωθεί ότι ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνονταν οι μετρήσεις είναι ο ακόλουθος: Μετά την εισαγωγή του μίγματος στον αντιδραστήρα και την σταθεροποίηση της αντίδρασης οι μετρήσεις γινόταν ανά 10°C, αφού το μίγμα σταθεροποιούνταν για 30 min περίπου. Το χρονικό αυτό διάστημα έδειξε ότι ήταν αρκετό για να επέρθουν στο μίγμα συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state). Ο ρυθμός πρόσδωσης θερμότητας ήταν 1°C/min. Οι μετρήσεις που έγιναν σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Σχήμα IV.3 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα ογκομετρικής παροχής 200 ml/min παρουσία καταλύτη.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα σχήματα IV.2 και IV.3, όσο μεγαλώνει η ογκομετρική παροχή, κρατώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές, αυξάνεται και η αντίστοιχη θερμοκρασία η οποία προκαλεί μια δεδομένη μετατροπή. Παραδείγματος χάρη, ενώ για ογκομετρική παροχή 100 ml/min η μετατροπή είναι περίπου 50% στους 210°C, η αντίστοιχη θερμοκρασία για ογκομετρική παροχή 200 ml/min είναι κοντά στους 245°C. Δηλαδή η διαφορά θερμοκρασίας αγγίζει τους 35°C. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με το χρόνο παραμονής του μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα και κυρίως πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Όσο μικρότερη είναι η παροχή τόσο μεγαλύτερος είναι και ο χρόνος παραμονής του μίγματος με αποτέλεσμα να βρίσκει

χρόνο να παραμένει περισσότερο πάνω στον καταλύτη και να μετατρέπεται περισσότερο. Ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που δείχνει τη διαφορά αυτή απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



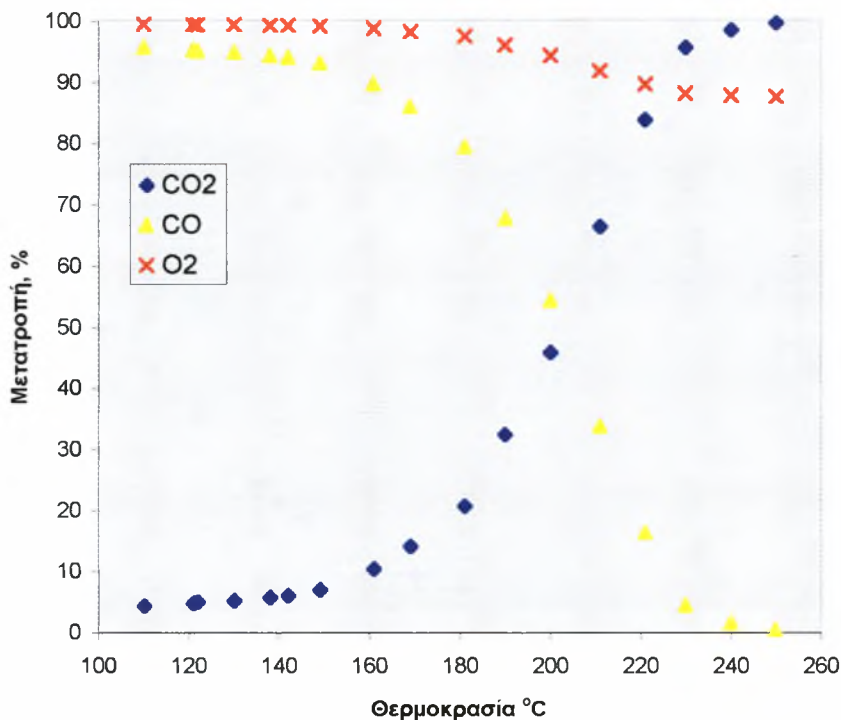
Σχήμα IV.4 Σχηματική αναπαράσταση συναρτήσεων της θερμοκρασίας σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O₂ παρουσία καταλύτη.

4.5.2 Επίδραση των μερικών πιέσεων στη μετατροπή της αντίδρασης

Εκτός όμως από την επίδραση της ογκομετρικής παροχής ιδιαίτερο ρόλο παίζει και ο λόγος των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στη μετατροπή της αντίδρασης. Η αλλαγή των μερικών πιέσεων είναι ένας δεύτερος τρόπος που μπορεί να βελτιώσει τη μετατροπή της αντίδρασης. Όλα αυτά δοκιμάζονται ώστε να μειωθούν στο ελάχιστο τα οικονομικά κόστη και να υπάρξει πλήρης μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ο διαχωρισμός ενός μίγματος ανάλογα με το αν υπάρχει περίσσεια σε οξυγόνο ή σε μονοξείδιο ονομάζεται πλούσιο ή φτωχό

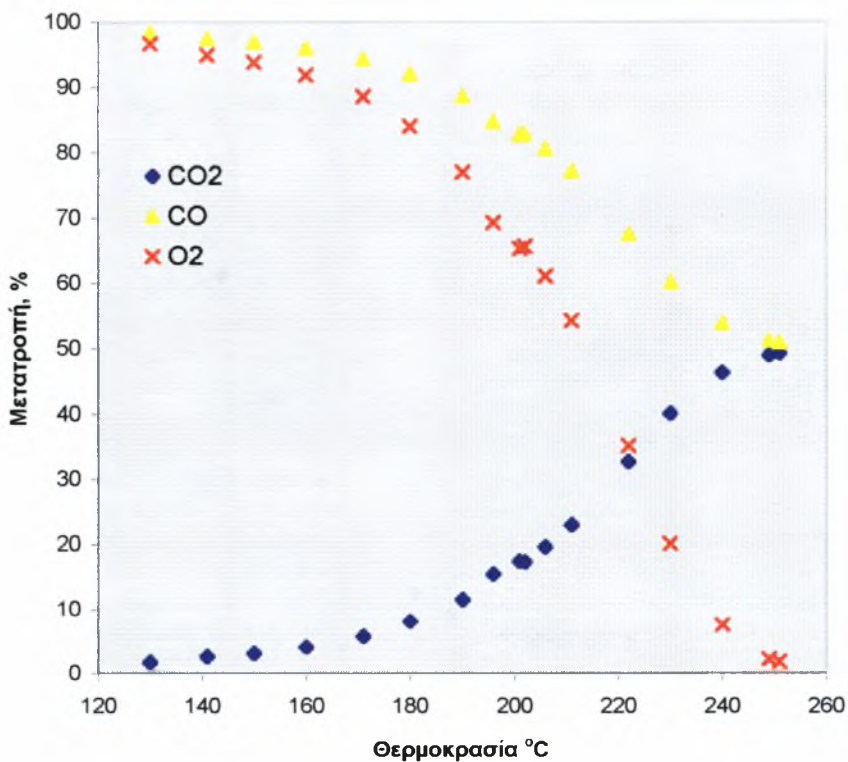
μίγμα. Στα επόμενα δύο σχήματα παρουσιάζεται η μετατροπή δυο μιγμάτων ίδιας ογκομετρικής παροχής αλλά διαφορετικών μερικών πιέσεων.



Σχήμα IV.5 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής μίγματος 200 ml/min και συγκεντρώσεων 1% CO και 4% O₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι σε περίσσεια οξυγόνου η πλήρης μετατροπή του γίνεται στους 250°C. Αντιθέτως, σε περίσσεια μονοξειδίου του άνθρακα η μέγιστη δυνατή μετατροπή, που στη προκειμένη περίπτωση είναι 50% για το μονοξείδιο, επιτυγχάνεται αρκετά αργότερα στη θερμοκρασία των 270°C. Σε σύγκριση με την αντίστοιχη ογκομετρική παροχή και

στοιχειομετρικό λόγο η διαφορά είναι εμφανής. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της θερμοκρασίας στην οποία υπάρχει μετατροπή

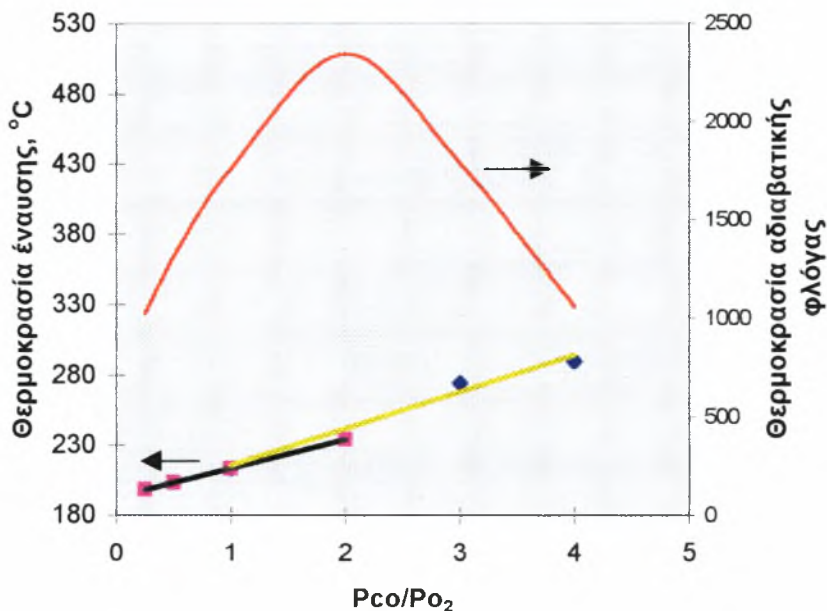


Σχήμα IV.6 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής μίγματος 200 ml/min και συγκεντρώσεων 4% CO και 1% O₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

του μονοξειδίου του άνθρακα κατά 50%. Η διαφορά θερμοκρασίας πλησιάζει τους 30°C για μίγματα στοιχειομετρικού λόγου και περίσσειας οξυγόνου ενώ σε μίγματα περίσσειας οξυγόνου και περίσσειας μονοξειδίου φτάνει τους 80°C. Η περίσσεια οξυγόνου βοήθη τον καταλύτη να είναι αποτελεσματικότερος με αποτέλεσμα να μειώνεται ακόμη περισσότερο η παροχή θερμότητας.

4.5.3 Επίδραση του λόγου CO/O_2 πάνω στη θερμοκρασία έναυσης, $T_{50\%}$

Θερμοκρασία έναυσης ονομάζεται η ελάχιστη θερμοκρασία, ώστε το αντιδρών μίγμα να αντιδράσει κατά 50%. Στην περίπτωση της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε η επίδραση του λόγου CO/O_2 πάνω στη θερμοκρασία έναυσης και την θεωρητική θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα και πίνακα.



Σχήμα IV.7 Επίδραση του λόγου CO/O_2 πάνω στη θερμοκρασία έναυσης για μίγμα σταθερής ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.

Οι πληροφορίες που μπορούν να αντληθούν από τα παραπάνω είναι ότι αυξάνοντας την ποσότητα οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα επιτυγχάνεται μικρότερη θερμοκρασία έναυσης. Επίσης, για σταθερή ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα και μεταβλητή συγκέντρωση οξυγόνου η θερμοκρασία έναυσης φαίνεται να ακολουθεί μια σχεδόν γραμμική συμπεριφορά. Ομοίως και στην περίπτωση όπου μεταβάλλεται το

μονοξειδίο μόνο που στη περίπτωση αυτή η κλίση της ευθείας είναι μεγαλύτερη. Δηλαδή όσο περισσότερο μονοξείδιο του άνθρακα περιέχει το μίγμα τόσο περισσότερο δυσκολεύεται ο καταλύτης να πραγματοποιήσει μεγάλη μετατροπή. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα μπορεί να ειπωθεί ότι πιο σημαντικό παράγοντα αποτελεί η μερική πίεση του μονοξειδίου του άνθρακα μέσα στο μίγμα παρά η συγκέντρωση του οξυγόνου.

Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται επίσης και η θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας. Με τον όρο αυτό εννοείται η χρησιμοποίηση όλης της ενέργειας για αύξηση μόνο της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικό σημείο αποτελεί το μέγιστο που συναντάται στη στοιχειομετρική αναλογία, ενώ τόσο σε περίσσεια όσο και σε έλλειψη μονοξειδίου του άνθρακα οι τιμές της θεωρητικής θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα.

Θερμοκρασία έναυσης, $T_{50\%}$	Ποσοστό CO	Ποσοστό O_2
234 °C	2%	1%
213 °C	2%	2%
203 °C	2%	4%
198 °C	2%	8%
274 °C	6%	2%
288 °C	8%	2%

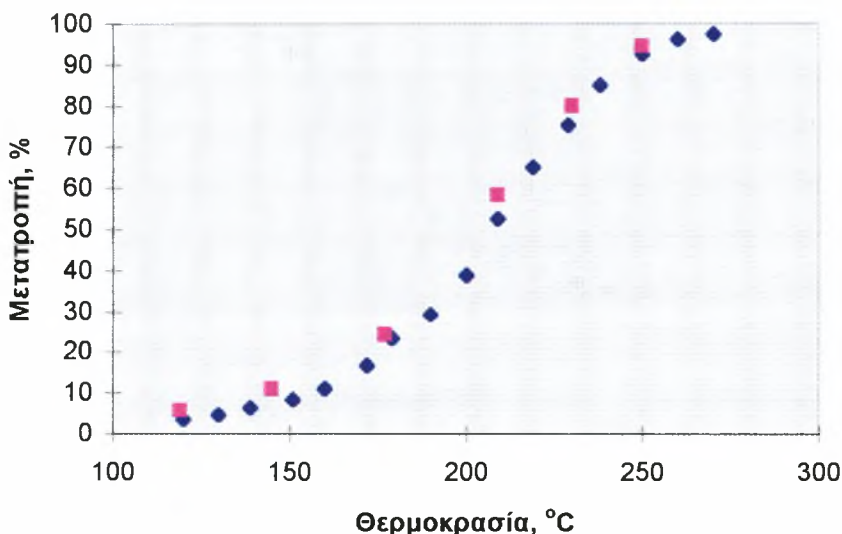
Πίνακας IV.1 Θερμοκρασία έναυσης συναρτήσει διαφορετικών ποσοστών CO και O_2 .

4.6 Αντίστροφη πορεία στη μετατροπής της καύσης (Inversed plot)

Στην παράγραφο αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από την ψύξη του μίγματος και την αντίστοιχη μετατροπή. Μελετήθηκε

δηλαδή, αν υπήρχε ανακατανομή της θερμότητας μέσα στον αντιδραστήρα με αποτέλεσμα κατά τη ψύξη του αντιδραστήρα να επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί.

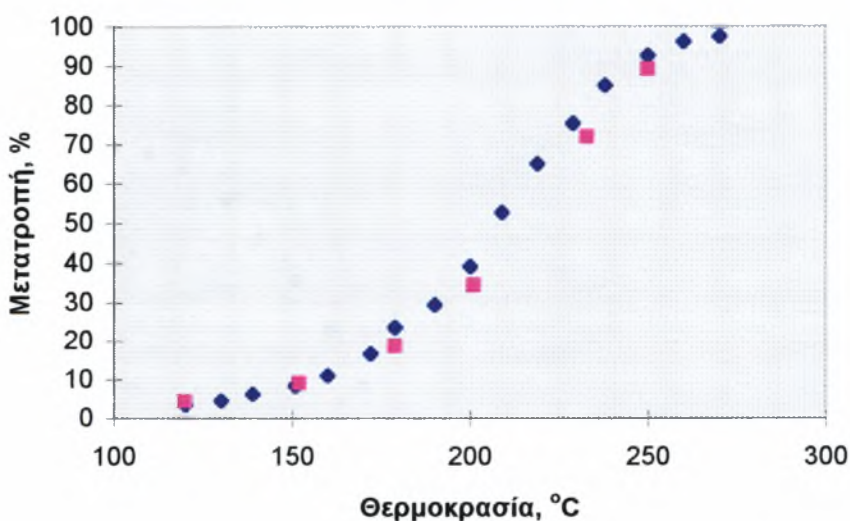
Κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων αναπτύχθηκαν δύο τρόποι για την μελέτη ύπαρξης ή μη υστέρησης: α) ψύξη του αντιδραστήρα και σταθεροποίηση της αντίδρασης για 60 min περίπου στην επιθυμητή θερμοκρασία μέτρησης χωρίς να περνάει μέσα από τον αντιδραστήρα καύσιμο (σχήμα IV.8) και β) ψύξη και λήψη των μετρήσεων με τον ίδιο τρόπο, όπως και προηγουμένως, με τη μόνη διαφορά ότι αυτή τη φορά περνούσε και καύσιμο μέσα από τον αντιδραστήρα (σχήμα IV.9). Τα παρατηρούμενα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Σχήμα IV.8 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής και της καμπύλης της υστέρησης μίγματος ογκομετρικής παροχής 100 ml/min και συγκεντρώσεων 2% CO και 1% O₂.

Από τα δύο σχήματα φαίνεται καθαρά ότι δεν εμφανίζουν υστέρηση κατά τη ψύξη του αντιδραστήρα. Η έλλειψη υστέρησης μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: η μέτρηση γινόταν μετά από αρκετή

ώρα με αποτέλεσμα η αντίδραση να σταθεροποιούταν και ο καταλύτης να είχε αποβάλλει όλη τη θερμότητα που είχε αποκτήσει κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Επίσης, η κρυσταλλική δομή δεν είχε υποστεί αλλοίωση με αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη να παρέμεναν τα ίδια και κατά την αντίστροφη πορεία. Αντίθετα, σε άλλους καταλύτες παρατηρείται μεταβολή στη δομή τους σε υψηλές θερμοκρασίες με παράλληλη αύξηση των ενεργών τους κέντρων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα και κατά συνέπεια υστέρηση.



Σχήμα IV.9 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής και της καμπύλης της υστέρησης μίγματος ογκομετρικής παροχής 100 ml/min και συγκεντρώσεων 2% CO και 1% O₂.

4.7 Μελέτη της χημικής κινητικής της διεργασίας της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε καταλύτη La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης καταλυτών με ομοιόμορφη κατανομή του ενεργού τους συστατικού

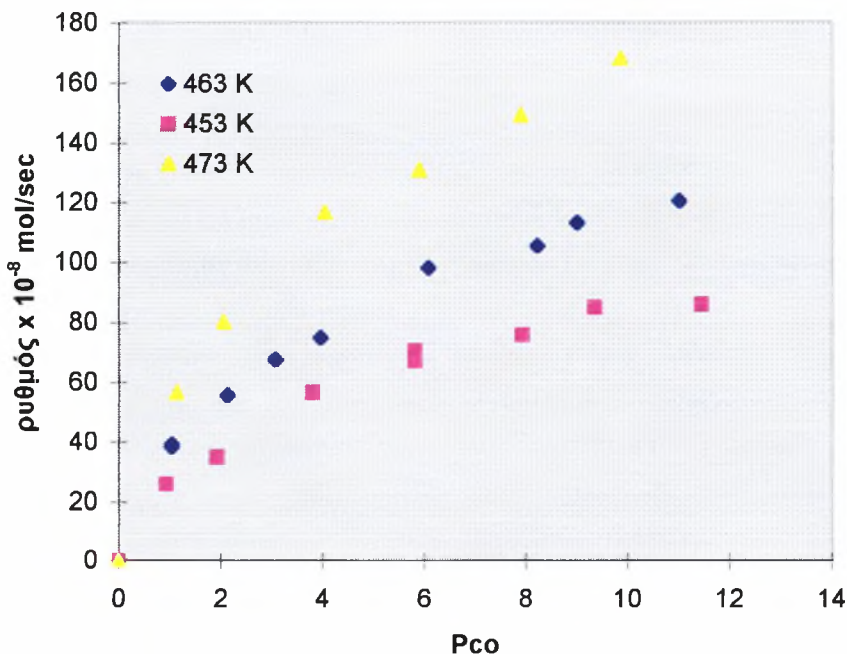
πάνω στα κινητικά αποτελέσματα της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η εφαρμογή της μελέτης αυτής γίνεται για την καλύτερη γνώση των καταλυτών και την καλύτερη αξιοποίηση τους σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες. Σύμφωνα με τα παρατηρούμενα αποτελέσματα στην κινητική περιοχή εξάγεται μια εξίσωση για την πρόβλεψη του ρυθμού της αντίδρασης καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε καταλύτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$.

4.7.1 Επίδραση της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα, P_{CO} , και του οξυγόνου, P_{O_2} , στο ρυθμό της αντίδρασης

Η μεταβολή των μερικών πιέσεων του μονοξειδίου του άνθρακα του οξυγόνου έχει σα σκοπό την μελέτη των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ώστε να δημιουργηθεί μια εικόνα σχετικά με τα γεγονότα που διαδραματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η πραγματοποίηση των μετρήσεων έγινε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες σε σταθερή μερική πίεση οξυγόνου, $P_{\text{O}_2} = 4 \text{ kPa}$ και σε μερικές πιέσεις μονοξειδίου του άνθρακα μεταξύ $0,25\text{-}11 \text{ kPa}$. Η διαδικασία λήψης των αποτελεσμάτων γινόταν αφού το μίγμα παρέμενε στον αντιδραστήρα για τουλάχιστον 60 min . Τα παρατηρούμενα αποτελέσματα απεικονίζονται στα σχήματα IV.10 και IV.11.

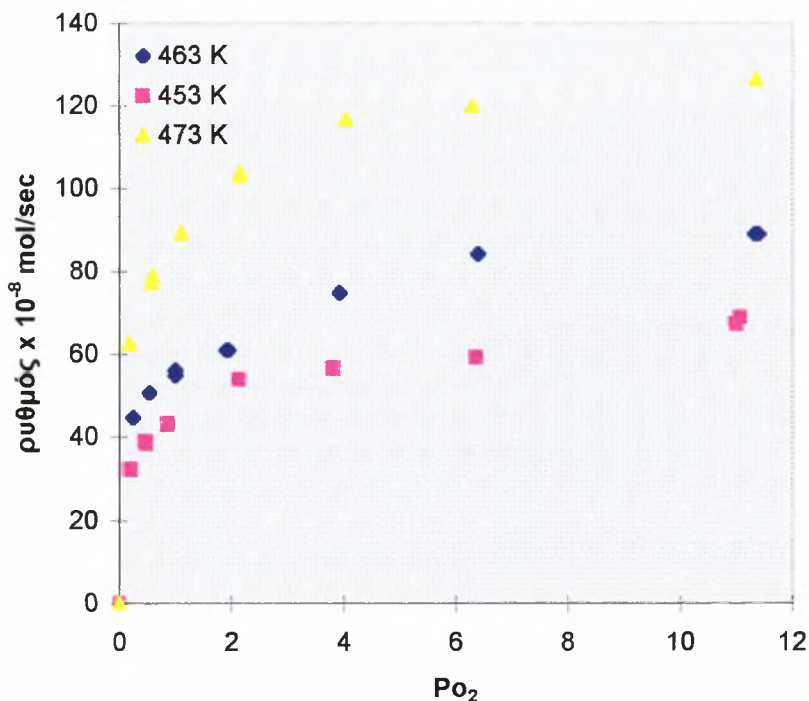
Από τη μορφή των καμπυλών που προέκυψαν από τη γραφική παράσταση του ρυθμού σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του μονοξειδίου του άνθρακα θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η αντίδραση καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα αποδίδεται από το μηχανισμό των Langmuir-Hinshelwood. Δηλαδή, στη προκείμενη περίπτωση το μονοξείδιο του άνθρακα προσροφάται πριν αντιδράσει πάνω στα κενά ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η συνεχής αύξηση της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα όμως φαίνεται ότι αρχίζει και “δηλητηριάζει” από ένα σημείο και μετά την επιφάνεια του καταλύτη. Το αποτέλεσμα είναι ότι ο καταλύτης δεν μπορεί να αντεπεξέλθει δίνοντας μεγαλύτερο ρυθμό σε μεγαλύτερη τροφοδότηση,

οπότε τα σημεία μπαίνουν σε πλατό. Δηλαδή, όλα τα κενά ενεργά κέντρα του καταλύτη καταλαμβάνονται από μόρια μονοξειδίου του άνθρακα χωρίς να επιτρέπουν επιπλέον μόρια οξυγόνου να καλύψουν την επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα IV.10 Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσει της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα για σταθερή μερική πίεση οξυγόνου 0,04 bar και ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.

Οι αντίστοιχες μερικές πιέσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στις οποίες ο ρυθμός της αντίδρασης εισέρχεται σε “πλατό” είναι στους 453 K, 463 K και 473 K 0,09 bar, 0,11 bar και 0.13 bar αντίστοιχα.



Σχήμα IV.11 Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου για σταθερή μερική πίεση μονοξειδίου του άνθρακα 0,04 bar και ογκομετρικής παροχής 200 ml/min.

Με τον ίδιο τρόπο, όπως στην πρώτη περίπτωση, ελήφθησαν και οι πειραματικές μετρήσεις (σχήμα IV.11) για διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Όπως ακριβώς και στην πρώτη περίπτωση τα παρατηρούμενα αποτελέσματα δείχνουν ότι για κάποιες τιμές του οξυγόνου και μετά η αντίδραση μπαίνει σε πλατό χωρίς να μπορεί ο καταλύτης να δώσει μεγαλύτερο ρυθμό. Με την ίδια ακριβώς θεωρία μπορεί να ειπωθεί ότι η φυσική διεργασία που πραγματοποιείται και σε αυτή τη περίπτωση είναι της προσρόφησης. Στη περίπτωση όμως αυτή η κλίση της καμπύλης είναι πιο απότομη. Γενικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η καμπύλη αρχίζει να μπαίνει σε πλατό από τη στιγμή που το μίγμα είναι στοιχειομετρικό ή παρουσιάζει περίσσεια σε οξυγόνο. Κάτι ανάλογο γίνεται και στην περίπτωση του μονοξειδίου

του άνθρακα. Εκεί η καμπύλη αρχίζει να μπαίνει πάλι σε πλατό όταν υπάρχει περίσσεια σε μονοξείδιο του άνθρακα. Οι μερικές πιέσεις στις οποίες η καμπύλη μπαίνει σε πλατό είναι για τους 453 K, 463 K και 473 K 0,02 bar, 0,04 bar και 0,06 bar αντίστοιχα.

4.7.2 Εξίσωση πρόβλεψης του ρυθμού από τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής.

Η γενική μορφή της εξίσωσης του ρυθμού της αντίδρασης που προκύπτει από τη θεωρία των Langmuir-Hinshelwood, η οποία είναι η ακόλουθη:

$$r = kP_{CO}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} \quad \text{εξίσ. (4-1)}$$

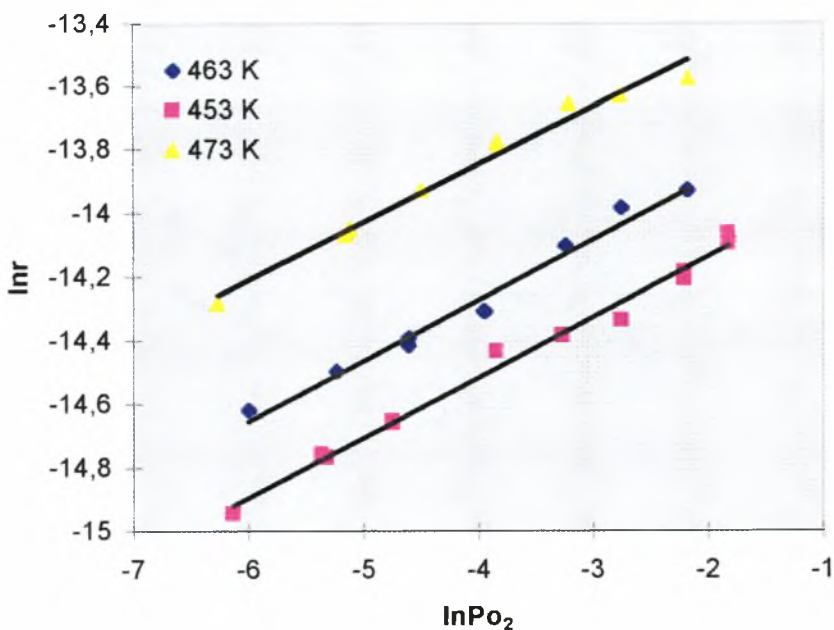
όπου k = κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης καύσης

Το άθροισμα των εκθετικών συντελεστών α και β φανερώνουν την τάξη της αντίδρασης. Οι συντελεστές αυτοί υπολογίζονται πάντα από τα πειραματικά αποτελέσματα. Άρα, οι μόνοι άγνωστοι για την εύρεση της εξίσωσης του ρυθμού είναι οι εκθέτες α και β , οπότε μπορεί να υπολογιστεί και ο συντελεστής k αφού είναι γνωστά τα r , P_{CO} και P_{O_2} από τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο υπολογισμός των εκθετών αυτών γίνεται με την γραμμικοποίηση της παραπάνω εξίσωσης, με βάση λογαρίθμου το e και λαμβάνοντας σταθερό σε κάθε περίπτωση το $\ln(kP_{CO}^{\alpha})$ και $\ln(kP_{O_2}^{\beta})$ αντίστοιχα. Δηλαδή έχουμε τις ακόλουθες μορφές:

$$\ln r = \ln(kP_{CO}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta}) = \ln(kP_{CO}^{\alpha}) + \ln(P_{O_2}^{\beta}) = \alpha \ln(kP_{CO}) + A$$

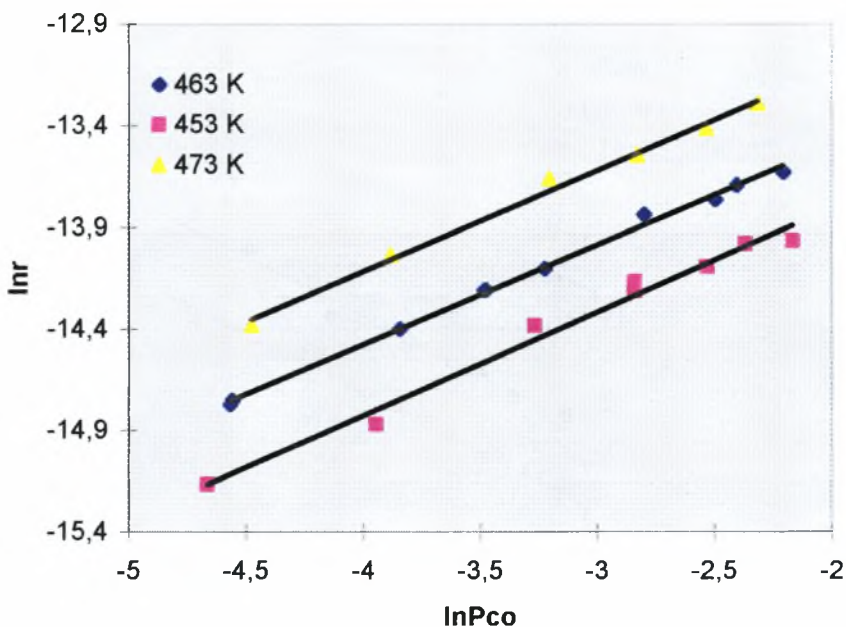
$$\ln r = \ln(kP_{CO}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta}) = \ln(P_{CO}^{\alpha}) + \ln(kP_{O_2}^{\beta}) = B + \beta \ln(kP_{O_2})$$

$$\text{όπου } A = \beta \ln(kP_{O_2}) \text{ και } B = \alpha \ln(kP_{CO})$$



Σχήμα IV.12 Σχηματική αναπαράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του οξυγόνου.

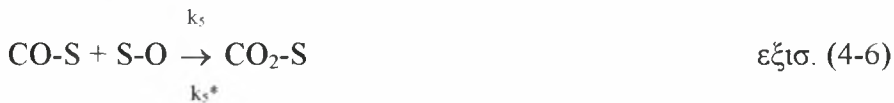
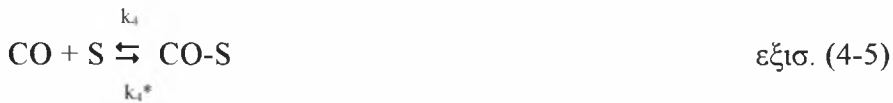
Η διάταξη των πειραματικών αποτελεσμάτων θα δώσει μια ευθεία η κλίση της οποίας θα είναι το α και το β αντίστοιχα. Η “σταθερή τιμή” των γραμμικών εξισώσεων προκύπτει από την αποτέμνουσα της σχηματιζόμενης ευθείας με τον κατακόρυφο άξονα. Στα σχήματα IV.12 και IV.13 αναπαριστούνται τα πειραματικά αποτελέσματα για την εύρεση των συντελεστών α και β για σταθερή πίεση μονοξειδίου του άνθρακα και σταθερή πίεση οξυγόνου αντίστοιχα.



Σχήμα IV.13 Σχηματική αναπαράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του οξυγόνου.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα μπορεί να υποθεθεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης βασίζεται στην ρόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα και του ατομικού οξυγόνου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Ο προτεινόμενος μηχανισμός παρουσιάζεται παρακάτω:





όπου με S συμβολίζονται οι ενεργές θέσεις του καταλύτη πάνω στα οποία προσροφόνται το μονοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο.

Οι εξισώσεις (4-2) και (4-3) αποτελούν το τρόπο με τον οποίο ροφάται το οξυγόνο πάνω στο καταλύτη. Πρώτα ενώνεται με ενεργό κέντρο του καταλύτη και στη συνέχεια διασπάται σε ατομικό οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με το επίσης ροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα. Θεωρώντας ότι και οι δύο αντιδράσεις βρίσκονται σε ισορροπία μπορεί να γράφει η συνολική εξίσωση (4-4) και να εκφρασθεί ο ρυθμός της αντίδρασης για το βήμα αυτό.

$$\begin{aligned} r_3 &= k_3 P_{\text{o}_2} \theta_m - k_3^* \theta_{\text{o}_2}^2 = 0 \Rightarrow k_3 P_{\text{o}_2} \theta_m = k_3^* \theta_{\text{o}_2}^2 \Rightarrow \frac{k_3}{k_3^*} P_{\text{o}_2} \theta_m = \theta_{\text{o}}^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow k_{\text{o}_2} P_{\text{o}_2} \theta_m = \theta_{\text{o}}^2 \quad (\alpha) \end{aligned}$$

Ομοίως και για την αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα:

$$k_{\text{co}} P_{\text{co}} \theta_m = \theta_{\text{co}} \quad (\beta)$$

Για την επιφανειακή αντίδραση και την αντίδραση εκρόφησης του προϊόντος, οι οποίες θεωρούνται και το βραδύ βήμα της αντίδρασης, εξάγονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:

$$r_5 = k_5 \theta_o \theta_{co} - k_4^* \theta_{co_2}^2 \quad (\gamma)$$

$$r_6 = k_6 \theta_{co_2} - k_6^* P_{co_2} \theta_m \quad (\delta)$$

όπου θ_o , θ_{co} και θ_{co_2} είναι οι ενεργές θέσεις για την επικάλυψη των κέντρων του καταλύτη από τα αντίστοιχα αέρια, ενώ θ_m είναι οι κενές ενεργές θέσεις πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Από τις εξισώσεις (γ) και (δ) και θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις γίνονται μόνο προς τα αριστερά εξάγεται ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης.

$$r_5 = r_6 \Rightarrow k_6 \theta_{co_2} = k_5 \theta_{co} \theta_o \Rightarrow r = k_6 \theta_{co_2} = k_R \theta_{co} \theta_o \quad (\epsilon)$$

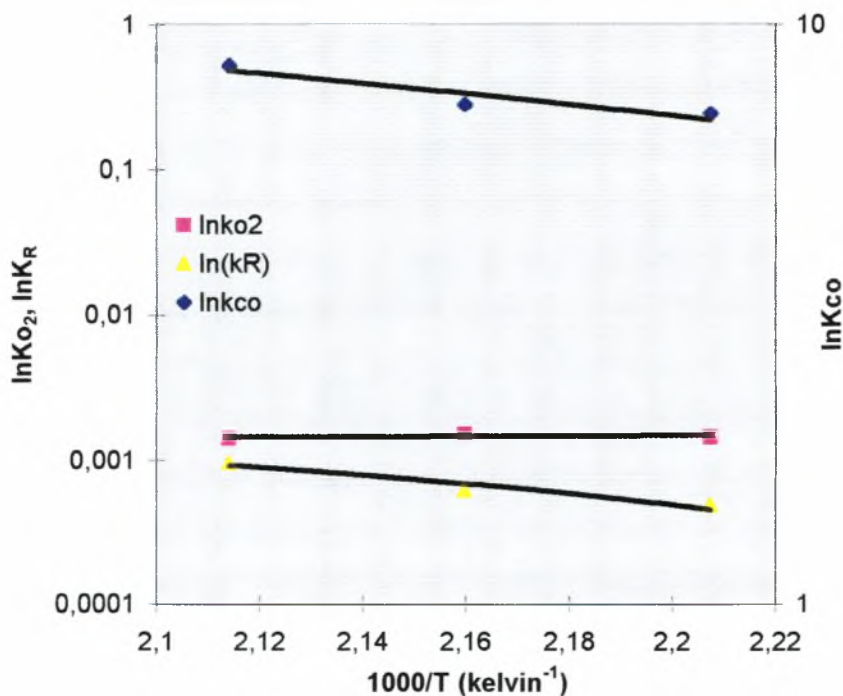
Επίσης, για τις επικαλύψεις ισχύει ότι:

$$\theta_m + \theta_{co} + \theta_o = 1 \quad (\sigma\tau)$$

Από τις εξισώσεις (α), (β) και (στ) προκύπτουν οι αντίστοιχες τιμές των επικαλύψεων θ_m , θ_{co} , και θ_o . Με αντικατάσταση των τιμών αυτών στην εξίσωση (ε) εξάγεται εξίσωση του ρυθμού της αντίδρασης.

$$r = \frac{k_R k_{co} P_{co} (k_{o_2} P_{o_2})^{1/2}}{\left(1 + k_{co} P_{co} + (k_{o_2} P_{o_2})^{1/2}\right)^2}$$

Ο υπολογισμός των κινητικών σταθερών k_R , k_{co} και k_{o_2} γίνεται με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε θερμοκρασία. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων με την οποία επιτρέπεται η άριστη προσέγγιση των τιμών των κινητικών σταθερών. Οι τιμές των σταθερών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα IV.2.

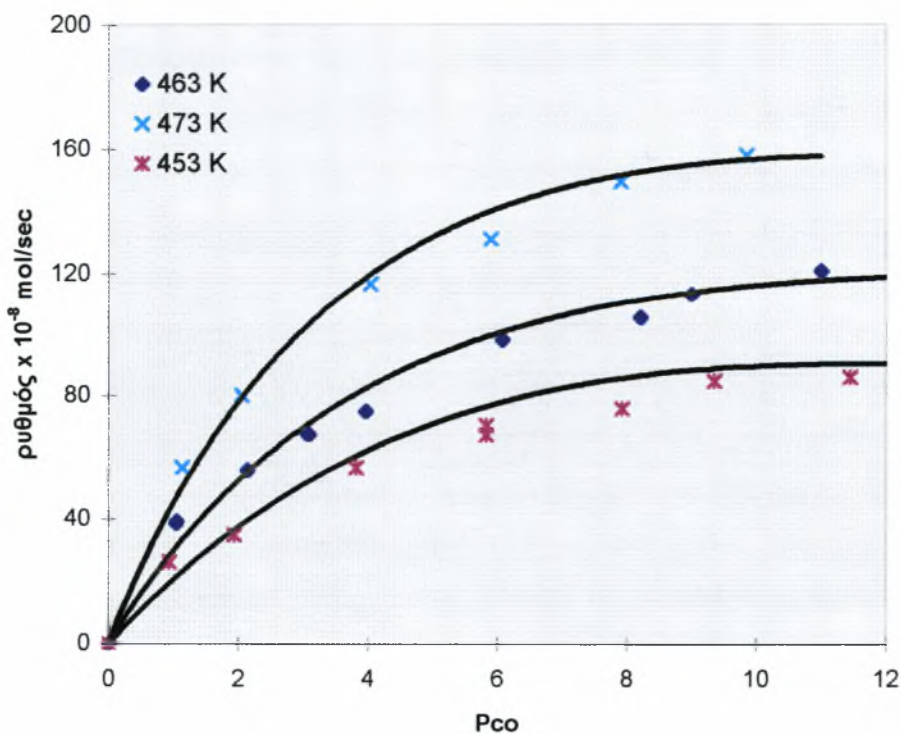


Σχήμα IV.14 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των k_R , k_{co} και k_{o_2} .

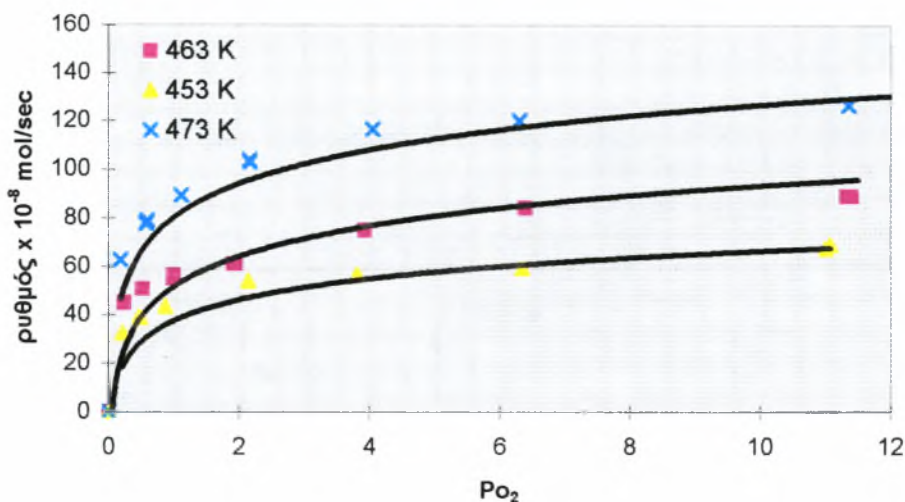
Όπως είχε προβλεφθεί, η σταθερά της επιφανειακής αντίδρασης αποτελεί και το βραδύ βήμα της αντίδρασης με ενέργεια ενεργοποίησης $14,5 \pm 1$ kcal/mol. Το ± 1 kcal/mol αποτελεί διορθωτικό παράγοντα της ενέργειας ενεργοποίησης και συνίσταται στις περισσότερες περιπτώσεις για να αποφευχθεί το ενδεχόμενο λανθασμένων υπολογισμών.

k_{co} σε mol sec^{-1}	$7,27 \times 10^2 e^{\frac{-4113}{RT}}$
k_{o_2} σε bar^{-1}	$8,94 \times 10^{-4} e^{\frac{489}{RT}}$
k_R σε bar^{-1}	$3,077 \times 10^3 e^{\frac{-14235}{RT}}$
R σε $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,987

Πίνακας IV.2 Τιμές των κινητικών σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης.



Σχήμα IV.15 Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τιμές που εξάγονται από τη θεωρητική εξίσωση.



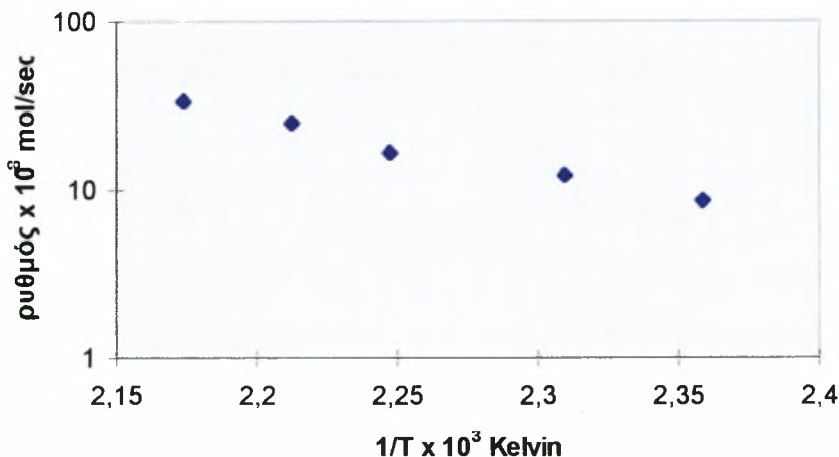
Σχήμα IV.16 Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τιμές που εξάγονται από τη θεωρητική εξίσωση.

4.7.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στο ρυθμό της αντίδρασης. Τα πειραματικά αποτελέσματα ελήφθησαν από τις καμπύλες μετατροπής του στοιχειομετρικού αντιδρώντος μίγματος για μερικές πιέσεις 0,02 bar CO και 0,01 bar O₂ και για ογκομετρικές παροχές 100 και 200 ml/min. Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνεται καθαρά η κινητική της διεργασίας της καύσης.

Η καμπύλη που σχηματίζουν τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ευθεία και η κλίση της δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης, η τιμή της οποίας ισούται με $14,5 \pm 1$ kcal/mol. Οι τιμές των μετρήσεων αυτών αντιστοιχούν σε μετατροπές μεγαλύτερες του 5% και μικρότερες του 25%. Στην πρώτη περίπτωση, αν υπήρχαν δηλαδή τιμές μικρότερες του 5%, θα υπήρχε τότε μεγάλη πιθανότητα σφάλματος, επειδή ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν αρκετά χαμηλός. Στην άλλη περίπτωση, άνω του 25%, θα υπήρχαν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας με αποτέλεσμα να μην

είναι το βραδύ βήμα η χημική αντίδραση αλλά τα φυσικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία υπολογισμού του ρυθμού της αντίδρασης και της ενέργειας ενεργοποίησης από τις πειραματικές μετρήσεις.



Σχήμα IV.17 Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O₂ για ογκομετρική παροχή 100 ml/min.

Ως γνωστόν, ο ρυθμός μιας αντίδρασης δίνεται από την εξής σχέση:

$$r = r_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{εξίσ. (4-8)}$$

όπου r_0 = σταθερά σε mol/sec

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης σε kcal/mol

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων = 1,987 kcal/K·mol

T = θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

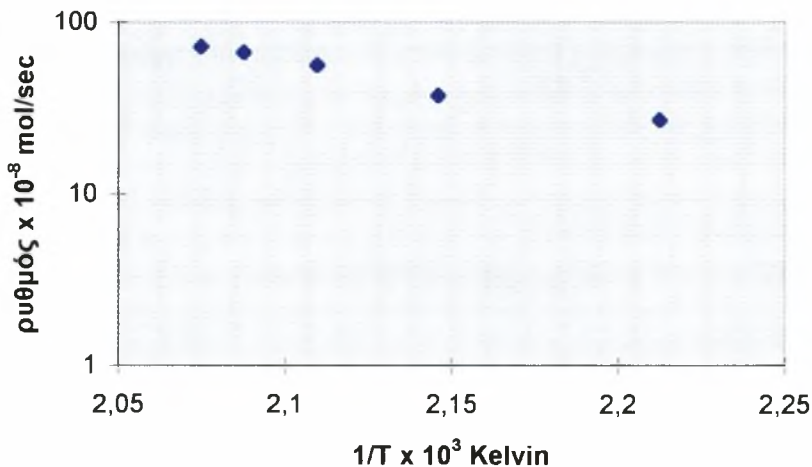
r = ο ρυθμός της αντίδρασης σε mol/sec για δεδομένη

$$\text{ογκομετρική παροχή} = \frac{F \cdot y_{\text{CO}_2}}{m_{\text{καταλύτη}}} \quad \text{εξίσ. (4-9)}$$

με F = η ογκομετρική παροχή σε ml/min

y_{CO_2} = το γραμμομοριακό ποσό του διοξειδίου του άνθρακα

$m_{\text{καταλύτη}}$ = η μάζα του καταλύτη σε gr



Σχήμα IV.18 Σχηματική αναπαράσταση του ρυθμού συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα 2% CO και 1% O₂ για ογκομετρική παροχή 200 ml/min.

Η παραπάνω εξίσωση για να έχει διαστάσεις mol/sec μετατρέπεται ως:

$$r = \frac{F \cdot y_{\text{CO}_2}}{22400 \cdot 60} \quad \text{εξίσ. (4-10)}$$

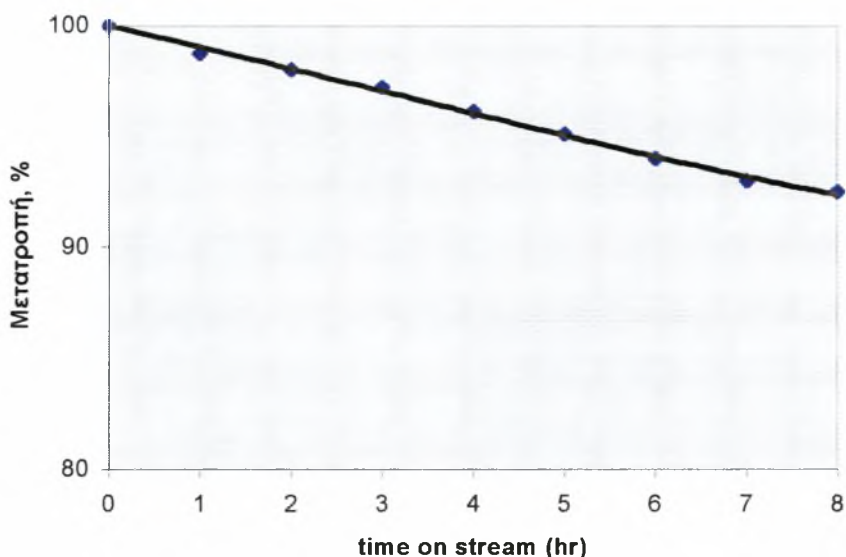
Λογαριθμίζοντας την παραπάνω εξίσωση, με βάση λογαρίθμου e , καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης:

$$E_a = \left(\frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \times 1,987 \quad \text{εξισ. (4-11)}$$

4.8 Απενεργοποίηση του καταλύτη-Φορτίο αντιδραστήρα

Μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη τόσο σε απλά εργαστηριακά πειράματα όσο και σε βιομηχανική εφαρμογή της κατάλυσης είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη και η διάρκεια κατά την οποία ο καταλύτης χρειάζεται ανανέωση. Η εξαγωγή των συμπερασμάτων γίνεται μ'ένα διάγραμμα μετατροπής ως προς το χρόνο κατά τον οποίο εκτίθεται ο καταλύτης στο αντιδρών μίγμα. Συνήθως η εκτέλεση του πειράματος γίνεται για αρκετά μεγάλες ογκομετρικές παροχές και για θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες από την αντίστοιχη της πλήρους μετατροπής. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να εξαχθούν αρκετά συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα του καταλύτη αλλά και την διάρκεια ζωής του.

Ένα ανάλογο πείραμα εκτελέστηκε για τη μελέτη της απενεργοποίησης του περοβσκίτη από το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αποτελεί ένα από τα πιο σοβαρά δηλητηριώδη αέρια των καταλυτών στη βιομηχανία. Η εκτέλεση του πειράματος έγινε για ογκομετρική παροχή 400 ml/min και για συγκεντρώσεις 2% CO και 1% O₂ στους 400°C. Η αρχική μετατροπή, όπως ήταν άλλωστε φυσικό ήταν 100%. Η αντίδραση σταθεροποιήθηκε για 60 min και από εκείνη την χρονική στιγμή ελήφθησαν τιμές ανά ώρα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα IV.19 Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (time on stream).

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα, η μετατροπή της αντίδρασης μειώνεται κατά 9% περίπου σε χρονικό διάστημα 8 ωρών. Δηλαδή περίπου 1% κάθε μια ώρα. Αν και η χρονική διάρκεια του πειράματος μπορεί να θεωρηθεί σχετικά μικρή εντούτοις η μικρή πτώση της μετατροπής δείχνει ότι ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ είναι ιδιαίτερα σταθερός και επιδεικνύει αρκετά καλή αντοχή σε ένα καταλυτικό δηλητήριο, όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο κεφάλαιο III το φορτίο ενός αντιδραστήρα, που περιέχει καταλύτη, μπορεί να μετρηθεί από ένα φυσικό μέγεθος το οποίο ονομάζεται ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (space velocity). Το μέγεθος αυτό δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$S.V. = \frac{\Phi_m}{\rho_o V_r} \quad (\text{σε hr}^{-1}) \quad \text{εξισ. (3-7)}$$

Το φορτίο που εφαρμόζεται σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες κυμαίνεται τις περισσότερες φορές γύρω στις 7000 hr⁻¹. Στην προκειμένη περίπτωση και για ογκομετρική παροχή 400 ml/min και όγκο καταλυτικού υλικού 1 ml, η ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα υπολογίζεται στις 24000 hr⁻¹. Το φορτίο αυτό είναι σχεδόν 3,5 φορές μεγαλύτερο από αντίστοιχο σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες.

4.9 Συζήτηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελούν ένα μέρος της έρευνας που αφορά στην αποτελεσματικότερη καύση του μονοξειδίου του άνθρακα. Έχει ήδη αναφερθεί η αναγκαιότητα εξουδετέρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Οι διάφορες πειραματικές μετρήσεις που ελήφθησαν είχαν ως σκοπό την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της χημικής κινητικής που συναντώνται στην καύση του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς επίσης και στην μοντελοποίηση του ρυθμού της αντίδρασης καύσης.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αφορούσε στην αντίδραση καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση μέσα σε διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων. Από τις αντιδράσεις αυτές προέκυψαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα σε ό,τι αφορά τις διαφορές που παρουσιάζονται στην μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα. Ο μεγαλύτερος όγκος του PFR, αλλά και το ίδιο το υλικό του, που αποτελεί καλό καταλύτη, βοήθησαν στην παρουσία υψηλότερου ρυθμού της αντίδρασης καύσης σε σχέση με το CSTR στις ίδιες θερμοκρασίες.

Η προσθήκη καταλυτικού υλικού μέσα στον αντιδραστήρα άλλαξε τελείως την εικόνα του ρυθμού της αντίδρασης μετατοπίζοντας την σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η ύπαρξη τόσο μικρής θερμοκρασίας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το παρατηρούμενο φαινόμενο οφειλόταν αποκλειστικά στο φαινόμενο της κατάλυσης. Η χρησιμοποίηση σχετικά μικρών μερικών πιέσεων και η ύπαρξη της στοιχειομετρίας στα περισσότερα αντιδρώντα μίγματα οφείλεται στο γεγονός ότι στην πραγματικότητα η ύπαρξη του ρύπου αυτού συναντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Για την μελέτη της συμπεριφοράς της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες συνθήκες, έγιναν μετρήσεις με μίγματα τόσο σε περίσσεια οξυγόνου όσο και σε περίσσεια μονοξειδίου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι η μετατροπή είναι μεγαλύτερη στη πρώτη περίπτωση απ'ό,τι στη δεύτερη. Η ύπαρξη τέτοιων αποτελεσμάτων ήταν αναμενόμενη, επειδή, όταν υπήρχε περίσσεια οξυγόνου, το μονοξείδιο του άνθρακα είχε τη δυνατότητα να αντιδράσει πιο εύκολα. Από την άλλη, σε περίσσεια μονοξειδίου, η στοιχειομετρία της αντίδρασης εμπόδιζε την πλήρη μετατροπή του, αλλά επιπλέον, όπως φάνηκε, ο ίδιος ο καταλύτης δηλητηριαζόταν πιο εύκολα σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις μονοξειδίου. Η αλλαγή της ογκομετρικής παροχής έδειξε ότι μπορεί να βελτιστοποιηθεί η διεργασία της καύσης και να υπάρξουν μεγαλύτεροι ρυθμοί στις ίδιες θερμοκρασίες μειώνοντας μόνο την ογκομετρική παροχή. Το συμπέρασμα αυτό είναι δυνατό να εξαχθεί όχι μόνο από τα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και από την εξίσωση του ρυθμού.

Μεγάλη επίπτωση πάνω σ'ένα χαρακτηριστικό μέγεθος της καμπύλης μετατροπής, στη θερμοκρασία έναυσης, φάνηκε να παίζουν οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων συστατικών. Όσο μεγαλύτερη περίσσεια σε οξυγόνο υπήρχε, η θερμοκρασία έναυσης μετατοπιζόταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε περίσσεια μονοξειδίου του άνθρακα η θερμοκρασία έναυσης αυξανόταν και μάλιστα πιο απότομα σε σχέση με την πρώτη περίπτωση. Όλα αυτά τα δεδομένα οδηγούν

σε μια αρκετά καλή γνώση των παραμέτρων με τις οποίες μπορεί κάποιος να ελέγξει την αντίδραση καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα ή ακόμη να την μεταβάλλει ανάλογα με τα αποτελέσματα που επιθυμεί.

Ένα άλλο πολύ σημαντικό σημείο που πρέπει να αναπτυχθεί είναι και αυτό της υστέρησης. Η έλλειψη υστέρησης οφειλόταν στον τρόπο με τον οποίο ψύχονταν ο αντιδραστήρας και στη σταθερότητα του καταλύτη. Η πιθανή ύπαρξη υστέρησης θα δημιουργούσε πολλά προβλήματα τόσο από πλευράς καταπόνησης του αντιδραστήρα όσο και από πλευράς εξασθένησης του καταλύτη.

Η διεξαγωγή όλων αυτών των πειραματικών μετρήσεων θα μπορούσε να δημιουργήσει ερωτηματικά για το αν ισχύουν τα παραπάνω συμπεράσματα για όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων των συστατικών ενός μίγματος. Επίσης, σημαντικό θέμα αποτελεί και η μελέτη των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι απαντήσεις δίνονται από τη μελέτη της κινητικής της καύσης του μονοξειδίου του άνθρακα και την εξαγωγή μιας εξίσωσης για την πρόβλεψη του ρυθμού της αντίδρασης καύσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι η προσρόφηση τόσο του οξυγόνου όσο και του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Η περιγραφή των γραφικών παραστάσεων έγινε λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρία των Langmuir-Hinshelwood. Από τα διαγράμματα αυτά (σχήματα IV.15 και IV.16) και στις δυο περιπτώσεις η αντίδραση κατέληγε σε πλατό. Στην περίπτωση της μεταβλητής πίεσης του οξυγόνου τα κινητικά αποτελέσματα έφταναν γρηγορότερα σε πλατό με αποτέλεσμα οι ρυθμοί σε όλες τις μερικές πιέσεις να ήταν αρκετά υψηλοί. Αντιθέτως, στην περίπτωση μονοξειδίου του άνθρακα τα αποτελέσματα παρουσίαζαν μια πιο ομαλή καμπύλη. Η ύπαρξη του πλατό δείχνει ότι όλες οι κενές ενεργές θέσεις του καταλύτη έχουν δεσμευτεί από το εκάστοτε προς μελέτη συστατικό με αποτέλεσμα να μη μπορεί πλέον ο καταλύτης να παρουσιάσει αύξηση του

ρυθμού της αντίδρασης. Χαρακτηριστικό είναι ότι και στα δυο διαγράμματα το πλατό παρουσιάζεται, όταν το αντιδρών μίγμα παρουσιάζει στοιχειομετρία ή περίσσεια ως προς το μεταβλητό συστατικό.

Τέλος, δεν θα πρέπει να παραβλεφθεί και η μελέτη πάνω στην απενεργοποίηση ή δηλητηρίαση του καταλύτη. Αν και η χρονική διάρκεια ήταν σχετικά μικρή (8 h), εντούτοις διαφαίνεται ένας ιδιαίτερος αποτελεσματικός και ανθεκτικός καταλύτης σ'ένα τόσο ισχυρό δηλητήριο, όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα.

Η γενική διαπίστωση από όλες τις πειραματικές μετρήσεις συγκλίνουν σ'ένα σημείο. Αφενός η αντιμετώπιση ενός τοξικού ρύπου πρέπει πλέον να γίνεται με τη βοήθεια της καταλυτικής καύσης, αφετέρου ο περοβσκήτης $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ αποτελεί ένα φθινό, πολύ ανθεκτικό και αποτελεσματικό καταλύτη. Αν μάλιστα συνυπολογιστεί και το γεγονός ότι η πλατίνα, σε ρόλο καταλύτη, μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης περίπου στα 14 kcal/mol ενώ στον περοβσκήτη φτάνει τα 14,5 kcal/mol, ενισχύεται η άποψη ότι ο $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ αποτελεί έναν κατάλληλο καταλύτη για την καύση του μονοξειδίου του άνθρακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. Zhang, Y. Shimidzu, Y. Teraoka, N. Miura και N. Yamazoe, 'Oxygen scorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-type oxides', Journal of catalysis Vol. 121, 1990.
2. W. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin, S. Sehlin, 'Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ', Solid state ionics Vol. 76, 1995.
3. R. Chakarova, 'Monte carlo simulation of hysteresis behaviour of CO oxidation on surfaces', Surface science Vol. 389, 1997.
4. P. Courty, A. Chauvel, 'Catalysis, the turntable for a clean future', Catalysis Today Vol. 29, 1996.
5. K. Chan, J. Ma, S. Jaenicke και G. Chuah, 'Catalytic carbon monoxide oxidation over strontium, cerium and copper substituted lanthanum manganates and cobaltates', Applied catalysis A: general Vol 107, (1994).
6. P. Salomonsson, B. Kasemo, 'Oxygen desorption and oxidation-reduction kinetics with methane and carbon monoxide over perovskite type metal oxide catalysts', Applied catalysis A: general Vol 104, (1993).
7. J. Smith-Μετάφραση Π. Τσιακάρας, 'Μηχανική χημικών διεργασιών', Α. Τζιόλα, 1997.
8. S. Turns, 'An introduction to combustion, concepts and applications', McGraw-Hill Inc, 1996.
9. W. Jennings, 'Analytical gas chromatography', Academic Press Inc. 1987.
10. Β. Σωτηρόπουλος, 'Θερμοδυναμική των μιγμάτων', Γιαχούδη-Γιαπούλη, 1985.
11. J. Smith, H. Van Ness-Μετάφραση Ε. Δόνη-Γ. Μαλήρης, 'Εισαγωγή στη θερμοδυναμική', Α. Τζιόλα, 1990.
12. Θ. Κουϊμτζή, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 'Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος', Ζήτη, 1994.
13. Καραγιάννη, 'Χημική οργανολογία', Επτάλοφος Α.Β.Ε.Ε., 1980.

14. J. Hill, 'Chemistry for changing times', Macmillan publishing company, 1988.
15. Γ. Μανουσάκης, 'Γενική και ανόργανη χημεία', Κυριακίδης, 1987.
16. Α. Αναγνωστόπουλος, 'Γενική χημεία για μηχανολόγους μηχανικούς', Α. Αναγνωστόπουλος, 1989.
17. Π. Καραγιαννίδης, 'Γενική χημεία', Γιαχούδη-Γιαπούλη, 1989.
18. W. Moore, 'Physical chemistry', Longman scientific&tenchinal, 1990.
19. J. Huheey, 'Inorganic chemistry principles of structure and reactivity', Harper and Rav, 1983.
20. B. Douglas, B. Daniel, J. Alexander, 'Concepts and models of inorganic chemistry', J. Willey&sons Inc., 1983.
21. Ι. Μαραγκόζη, 'Τεχνική χημικών διεργασιών', Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο, 1982.
22. S. Luyben, 'Process modelling simuation and control for a chemical engineers', Mcgraw-Hill Inc., 1989.
23. C. Geankoplis, 'Transport process and unit transportations', Prentice-Hall International Inc., 1993.
24. K. Westerterp, W. van Swaaij και Α. Beenackers, 'Chemical reactor design and operation', J. Wiley&sons Ltd, 1993.
25. F. Karasek, R. Clement, 'Basic gas chromatography-mass spectrometry principle and techniques', Elsevier science publishing company Inc, 1991.
26. D.G Vlachos, P.A. Bui, 'Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulations and experiments', Surface science Vol. 364, 1996.



ΛΗΞΗ	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ
23.5.03	ΜΗΤΡΟΥ
4/6/03	→

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
 Τηλ.: 74.760 -61



